

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE  
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,  
KRISTALLCHEMIE

BEGRUNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM, SIR W. H. BRAGG-LONDON, W. L. BRAGG-LONDON,  
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, K. HONDA-SENDAI, F. M. JAEGER-GRONINGEN, A. JOFFÉ-  
LENINGRAD, ST. KREUTZ-KRAKAU, SIR H. A. MIERS-LONDON, C. PALACHE-CAMBRIDGE  
(MASS.), W. J. VERNADSKY-LENINGRAD, R. W. G. WYCKOFF-PRINCETON N. J.

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 99

1938

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

---

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT  
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT  
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

# Inhaltsverzeichnis des 99. Bandes.

## Heft 1. (Ausgegeben im April 1938.)

	Seite
<i>Ssu-Mien Fang</i> (Chicago, USA.), The Crystal Structure of Sodium Metaborate $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{O}_3)$ . (With 4 figures) . . . . .	1
<i>K. Sasvári</i> (Szeged), Die Struktur des Silberpermanganats $\text{AgMnO}_4$ . (Mit 1 Textfigur) . . . . .	9
<i>H. Seifert</i> (Berlin), Zur Wachstumskinetik regelmäßiger Verwachsungen von $\text{KClO}_3$ und $\text{KMnO}_4$ . II. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	16
<i>St. v. Náráy-Szabó</i> und <i>K. Sasvári</i> (Szeged), Die Struktur des Kryoliths $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . (Mit 1 Textfigur) . . . . .	27
<i>J. J. Miller</i> (Texas), The Crystal Structure of Caesium Chromate $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ . (With 1 figure) . . . . .	32
<i>P. Kokkoros</i> (Athen, z. Z. Tübingen), Über die Struktur des Durangit $\text{NaAlF}[\text{AsO}_4]$ . (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	38
<i>Heinz Meizner</i> (Graz), Monazit, Xenotim und Zirkon aus Apatit führenden Pegmatiten des steirisch-kärntnerischen Altkristallins . . . . .	50
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>L. Tokódy</i> (Budapest), Quarz von Felsőbánya (= Baia Sprie). (Mit 1 Textfigur) . . . . .	56
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Zur Indicesbestimmung stereographisch projizierter Kristallflächen. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	61
Bücherbesprechungen . . . . .	67
Berichtigung zum Strukturbericht II . . . . .	69
Strukturbericht: 13. Titelsammlung (16. Januar 1938 bis 15. März 1938) . . . . .	70

## Heft 2. (Ausgegeben im Mai 1938.)

<i>Giordano Giacomello</i> (Rom), Kristallographische Untersuchungen im Terpengebiet. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	89
<i>Walter Siegl</i> (Wien), Über den Plumbocalcit von Tsumeb, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Tarnowitzites. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	95
<i>Hans Mueller</i> (Cambridge), Determination of Elasto-optical Constants with Supersonic Waves. (With 4 figures) . . . . .	122
<i>K. Schäfer</i> (Mannheim), Quantitative Kristallit-Röntgenanalyse . . . . .	142
<i>W. H. Barnes</i> and <i>A. V. Wendling</i> (Montreal), The Structure of Rubidium Dithionate $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . (With 7 figures) . . . . .	153



	Seite
<i>M. Renninger</i> (Ludwigshafen/Rhein), Vorschlag für eine Erweiterung des Doppelkristall-Röntgenspektrometers. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	181
Bücherbesprechung . . . . .	188

## Heft 3. (Ausgegeben im Juni 1938.)

<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Massachusetts, USA.), X-ray Surface Reflection Fields and their Application to Absorption Corrections and to Background Patterns. (With 11 figures) . . . . .	189
<i>Carleton C. Murdock</i> (Ithaca, N.Y.), The Interpretation of Laue Photographs in Terms of the Reciprocal Lattice. (With 3 figures) . . . . .	205
<i>E. H. Wiebenga</i> (Amsterdam) und <i>N. F. Moerman</i> † (Eindhoven), Die Kristallstruktur der Cyanursäure ( $\text{HCNO}$ ) <sub>3</sub> . (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	217
<i>John Iball</i> (London), The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds. VI. 1:2-Benzanthracene $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ , 5-Methyl-1:2-benzanthracene $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$ and 3-Methyl-1:2-benzanthraquinone $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . (With 4 figures) . . . . .	230
<i>S. von Gliszczynski</i> (Göttingen) und <i>E. Stoicovici</i> (Cluj, Rumänien), Beitrag zum Melanophlogitproblem. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	238
<i>A. Pitschugin</i> (Moskau), Geometrische Ableitung von Wirkungsbereichen der Ionen in Kristallstrukturen aus Gitterdimensionen. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	251
<i>Sterling B. Hendricks</i> (Washington, D. C.), On the Crystal Structure of Talc and Pyrophyllite. (With 3 figures) . . . . .	264
Erratum . . . . .	275
Bücherbesprechung . . . . .	276
Eingegangene Bücher . . . . .	276

## Heft 4. (Ausgegeben im Juli 1938.)

<i>St. v. Náray-Szabó</i> (Szeged), Die Struktur des Pollucits $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . (Mit 1 Textfigur) . . . . .	277
<i>W. H. Taylor</i> (Manchester), Note on the Structures of Analcite and Pollucite. (With 1 figure) . . . . .	283
<i>St. Náray-Szabó</i> (Szeged), Note on the Structure of Analcite . . . . .	291
<i>H. E. v. Steinwehr</i> (Berlin), Umwandlung $\alpha$ - $\beta$ -Quarz. (Mit 9 Textfiguren) . . . . .	292
<i>Ei-ichi Iwase</i> (Tokio), Über die photochemischen Eigenschaften des Sodaliths von Kisshu, Korea. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	314
<i>W. F. de Jong</i> (Delft), Axinit. Das reziproke und das Bravais'sche Gitter. (Mit 11 Textfiguren) . . . . .	326
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>A. Baroni</i> (Roma), Sul polimorfismo di $\text{MnSe}$ . . . . .	336
<i>Werner Nowacki</i> (Bern), Die Kristallstruktur von $\text{EuS}$ . . . . .	339
<i>F. Schosberger</i> (Wien), Eine Präzisions-Pulverkamera für Aufnahmen bei hohen Temperaturen und ein Meßgerät für Röntgendiagramme. (Nachtrag) . . . . .	341
Strukturbericht: 14. Titelsammlung (16. März 1938 bis 15. Mai 1938) . . . . .	342

## Heft 5. (Ausgegeben im Juli 1938.)

<i>S. T. Gross</i> and <i>G. L. Clark</i> (Illinois), A Test of the Alternative Structures Proposed for Cellulose. (With 7 figures) . . . . .	357
<i>A. F. Wells</i> (Cambridge), The Crystal Structure of the Trimethylstibine Dihalides $(CH_3)_3SbX_2$ . (With 4 figures) . . . . .	367
<i>G. Menzer</i> (Berlin), Zwillingsgesetze und regelmäßige Verwachsungen der dichtesten Kugelpackungen. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	378
<i>G. Menzer</i> (Berlin), Über die Struktur dünner Nickel- und Silberschichten. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	410
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>L. Krastanow</i> und <i>I. N. Stranski</i> (Sofia), Über die Kristallisation von Alkalihalogenidkristallen auf Fluorit. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	444
<i>B. E. Warren</i> (Cambridge, Massachusetts USA.), A Simplified Derivation of the Laue Particle Size Equation. (With 2 figures) . . . . .	448
Bücherbesprechung . . . . .	452

## Heft 6. (Ausgegeben im August 1938.)

<i>Kurt Huber</i> (Bern), Vizinalen und Somatoide. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	453
<i>Haymo Heritsch</i> (Graz), Die Struktur des Olivenites $Cu_2(OH)(AsO_4)$ . (Mit 1 Textfigur) . . . . .	466
<i>A. J. Bradley</i> and <i>C. S. Cheng</i> (Teddington, Middlesex), The Crystal Structure of $Co_2Al_7$ . (With 3 figures) . . . . .	480
<i>W. L. Bond</i> (New York), Etch Figures of Quartz. (With 37 figures) . . . . .	488
<i>K. S. Krishnan</i> and <i>S. Banerjee</i> (Calcutta), Magnetic Studies on Rhodochrosite, $MnCO_3$ . (With 2 figures) . . . . .	499
<i>Ralph Hultgren</i> and <i>Carl A. Zapffe</i> (Cambridge, Massachusetts USA.), The Crystal Structures of the Iron-Palladium Superlattices. (With 1 figure) . . . . .	509
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>H. Strunz</i> (Berlin), Isotypie zwischen Skorodit und Norbergit $Fe[AsO_4](H_2O)_2$ und $Mg_3[SiO_4](OH, F)_2$ . . . . .	513
<i>H. Strunz</i> (Berlin), Über den Barsowit . . . . .	515
Bücherbesprechung . . . . .	515
Strukturbericht: 15. Titelsammlung (16. Mai 1938 bis 15. Juli 1938) . . . . .	517
Autorenregister zu Band 99 . . . . .	533
Sachregister zu Band 99 . . . . .	534

---

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden



# The Crystal Structure of Sodium Metaborate $Na_3(B_3O_6)$ .

By Ssu-Mien Fang, Chicago (USA.).

Cole, Scholes and Amberg<sup>1)</sup> described crystals of sodium metaborate. The symmetry was reported as hexagonal, which agrees with early observations (Groth, Wunder, Van Klooster etc.). The crystals were found to be optically uniaxial with strong birefringence.

The specific gravity of the crystal was given as 2.343 and the dimensions of the hexagonal cell were given as

$$a_0 = 6.85 \text{ \AA} \text{ and } c_0 = 10.95 \text{ \AA}.$$

On the basis of their reported density and cell dimensions we calculate 9.6 molecules of  $NaBO_2$  per unit cell, while Cole, Scholes, and Amberg claimed 16 molecules of  $Na_2O \cdot B_2O_3$ . Their various statements concerning the lattice structure are thus in conflict with each other.

Crystals of  $NaBO_2$  were prepared by fusing  $Na_2CO_3$  with  $B_2O_3$  in proper proportions and allowing it to cool rapidly. Hexagonal needle-shaped crystals were found in the cavity inside the solid cake. Perfect single crystals were picked out by means of a microscope.

We determined the specific gravity of the crystal by the suspension method and found it to be  $2.464 \pm .005$ . The value reported by Cole, Scholes, and Amberg is thus about 5 per cent too low.

The crystals were examined by the Laue method and the rotating crystal method. Oscillation photographs were taken with copper  $K$ -radiations filtered through a thin nickel foil. The hexagonal  $X$ - and  $Z$ -axes served as rotating axes.

We found the dimensions of the hexagonal cell to be

$$a = 11.91 \pm .02 \text{ \AA}, \quad c = 6.45 \pm .01 \text{ \AA}$$

with 18 (18.006) molecules in the cell. The cell dimensions given by Cole, Scholes, and Amberg do not show any relationship to those found by us. They obtained their results from powder crystal photographs. An inspection of their data shows, however, that the interpretation is entirely incorrect and should not be further considered<sup>2)</sup>.

1) Cole, S. S., Scholes, S. R., and Amberg, C. R., System  $R_2O - B_2O_3$ : II. Properties of Anhydrous and Hydrated Metaborates of Sodium and Potassium. J. Amer. Ceram. Soc. 18 (1935) 58.

2) Our preliminary results for cell size and space group were published in a short note in the J. Amer. Ceram. Soc. 20 (1937) 245. The manuscript of

No reflections were observed from planes for which  $h + 2k + l = 3n$ , so the true unit cell is rhombohedral with

$$R = 7.22 \pm .01 \text{ \AA} \text{ and } \alpha = 111^\circ 29'$$

and with 6 molecules of  $\text{NaBO}_2$  per unit cell.

Laue as well as oscillation photographs showed the symmetry characteristic of the point group  $3m(D_{3d})$ . No reflections were observed from planes  $(p, p, r)$  when  $r$  is odd,  $(p, q, r)$  being Miller indices referred to the rhombohedral cell. This fact indicates that the space group must be either  $D_{3d}^6-R\bar{3}c$  or  $C_{3v}^6-R3c$ .

Parameter values were found first by the Patterson method of Fourier analysis and then by the ordinary Fourier analysis: By the Patterson method the structure was depicted on a projection plane normal to the three-fold axis of symmetry. The outstanding peaks must be attributed to the sodium positions. Although there were small peaks on the bisectrices the boron and oxygen positions could not be accurately measured, but the analysis proved  $D_{3d}^6-R\bar{3}c$  to be the correct space group. To obtain the accurate positions for boron and oxygen atoms and ordinary Fourier analysis was next made with the estimated structure factor values and was plotted on the projection plane normal to the three-fold axis as shown in Fig. 1. The parameters so obtained are

Atoms	$2\pi(u - \frac{1}{4})$	$2\pi u$	$u$
Na	$160.5 \pm 1$	$250.5 \pm 1$	$.696 \pm .003$
B	$40 \pm 2$	$130 \pm 2$	$.362 \pm .006$
O <sub>I</sub>	$82.5 \pm 2$	$172.5 \pm 2$	$.479 \pm .006$
O <sub>II</sub>	$-40 \pm 2$	$50 \pm 2$	$.138 \pm .006$

The expression for the structure factor is

$$F_{p,q,r} = 2 \sum_i \{ \cos 2\pi [px_i + qy_i + rz_i] \\ + \cos 2\pi [py_i + qz_i + rx_i] \\ + \cos 2\pi [pz_i + qx_i + ry_i] \},$$

where

$$(x, y, z) \equiv (u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{4}).$$

Since

$$p + q + r = l,$$

this note was submitted to Cole, Scholes, and Amberg, who in a succeeding note reported  $2.462 \pm .002$  as the redetermined value of the density. Their attempt to interpret the powder photographs according to the cell dimensions reported by us is unsatisfactory, as only a small fraction of the diffraction lines are correctly indexed. — (Note added in proof.)



we have

$$F_{p,q,r} = 2 \sum_i \left\{ \cos 2\pi \left[ (p-q) \left( u_i - \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{4} l \right] \right. \\ \left. + \cos 2\pi \left[ (q-r) \left( u_i - \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{4} l \right] \right. \\ \left. + \cos 2\pi \left[ (r-p) \left( u_i - \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{4} l \right] \right\}.$$

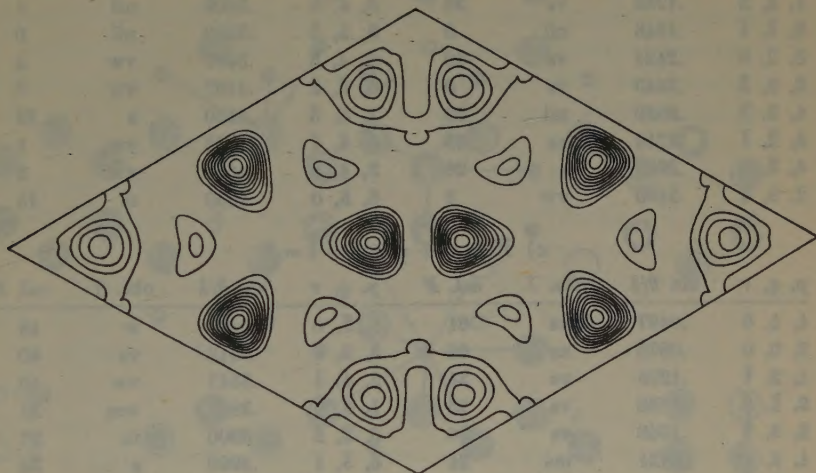


Fig. 1. This diagram shows the electron density projected on the (111)-plane. The outstanding peaks are sodium atoms and the rest are oxygen and boron atoms.

Here the  $f$  values were taken after the data of R. W. James and G. W. Brindley<sup>1</sup>). The structure factors were calculated and are given in the following tables:

a) For  $p + q + r = l = 0$ .

$p, q, r$	$\sin \theta/\lambda$	obs. $I$	cal. $F$	$p, q, r$	$\sin \theta/\lambda$	obs. $I$	cal. $F$
1, 0, $\bar{1}$	.0842	vw	5	6, $\bar{2}$ , $\bar{4}$	.4468	nil	.2
2, $\bar{1}$ , $\bar{1}$	.1461	vw	11	6, $\bar{1}$ , $\bar{5}$	.4700	nil	7
2, 0, $\bar{2}$	.1685	vw	8	6, 0, $\bar{6}$	.5063	m	29
3, $\bar{2}$ , $\bar{1}$	.2230	wm	10	7, $\bar{3}$ , $\bar{4}$	.5137	vw	1
3, 0, $\bar{3}$	.2529	vs	54	7, $\bar{2}$ , $\bar{5}$	.5268	nil	3
4, $\bar{2}$ , $\bar{2}$	.2922	vw	1	7, $\bar{1}$ , $\bar{6}$	.5538	nil	3
4, $\bar{1}$ , $\bar{3}$	.3040	wm	6	8, $\bar{4}$ , $\bar{4}$	.5850	vw	2
4, 0, $\bar{4}$	.3376	vw	2	7, 0, $\bar{7}$	.5910	w	1
5, $\bar{2}$ , $\bar{3}$	.3683	w	3	8, $\bar{3}$ , $\bar{5}$	.5910	vw	9
5, $\bar{1}$ , $\bar{4}$	.3870	nil	.3	8, $\bar{2}$ , $\bar{6}$	.6082	vw	8
5, 0, $\bar{5}$	.4220	vw	12	8, $\bar{1}$ , $\bar{7}$	.6470	nil	1
6, $\bar{3}$ , $\bar{3}$	.4385	s	69				

1) James, R. W., and Brindley, G. W., Philos. Mag. 12 (1931) 104.

b) For  $p + q + r = l = 1$ .

$p, q, r$	$\sin \theta/\lambda$	obs. $I$	cal. $F$	$p, q, r$	$\sin \theta/\lambda$	obs. $I$	cal. $F$
1, 0, 0	.0487	nil	0	1, 4, $\bar{4}$	.3410	s	29
1, 1, $\bar{1}$	.0975	nil	0	5, $\bar{2}$ , $\bar{2}$	.3412	nil	0
2, $\bar{1}$ , 0	.1295	vw	2	5, $\bar{3}$ , $\bar{1}$	.3517	vw	3
1, 2, $\bar{2}$	.1755	vs	36	5, $\bar{4}$ , 0	.3809	nil	1
3, $\bar{1}$ , $\bar{1}$	.1948	nil	0	3, 3, $\bar{5}$	.3900	nil	0
3, $\bar{2}$ , 0	.2121	vs	40	2, 4, $\bar{5}$	.3990	vw	4
2, 2, $\bar{3}$	.2440	vs	0	6, $\bar{3}$ , $\bar{2}$	.4167	vw	3
1, 3, $\bar{3}$	.2580	nil	29	1, 5, $\bar{5}$	.4250	s	23
4, $\bar{2}$ , $\bar{1}$	.2714	vs	35	6, $\bar{4}$ , $\bar{1}$	.4332	vw	1
4, $\bar{3}$ , 0	.2962	s	26	3, 4, $\bar{6}$	.4650	xw	3
2, 3, $\bar{4}$	.3190	vw	2	6, $\bar{5}$ , 0	.4650	m	18

c) For  $p + q + r = l = 2$ .

$p, q, r$	$\sin \theta/\lambda$	obs. $I$	cal. $F$	$p, q, r$	$\sin \theta/\lambda$	obs. $I$	cal. $F$
1, 1, 0	.0487	xs	61	5, $\bar{3}$ , 0	.3410	w	18
2, 0, 0	.0975	xs	65	3, 3, $\bar{4}$	.3412	vs	40
1, 2, $\bar{1}$	.1295	vs	21	2, 4, $\bar{4}$	.3517	vw	10
3, $\bar{1}$ , 0	.1755	vs	26	1, 5, $\bar{4}$	.3809	wm	21
2, 2, $\bar{2}$	.1948	vs	34	6, $\bar{2}$ , $\bar{2}$	.3900	m	27
1, 3, $\bar{2}$	.2121	ms	21	6, $\bar{3}$ , $\bar{1}$	.3990	s	34
4, $\bar{1}$ , $\bar{1}$	.2440	vs	28	3, 4, $\bar{5}$	.4167	m	22
4, $\bar{2}$ , 0	.2580	s	16	6, $\bar{4}$ , 0	.4250	m	19
2, 3, $\bar{3}$	.2714	ms	26	2, 5, $\bar{5}$	.4332	vw	11
1, 4, $\bar{3}$	.2962	vw	12	1, 6, $\bar{5}$	.4650	w	11
5, $\bar{2}$ , $\bar{1}$	.3190	w	13	7, 3, 2	.4650	w	16

Fig. 2 shows a projection of the structure on a plane normal to the three-fold axis. The atoms lying in layers normal to the three-fold axis 3.23 Å apart. All atoms lie on two-fold rotation axis.

The boron atoms are linked to the oxygen atoms to form ring-shaped radicals  $(B_3O_6)^{-3}$ . The ring is rather of three  $BO_3$  triangles (see Fig. 3) which are almost equilateral and share corners with each other. The oxygen atoms consist of two types. We call the shared oxygen atoms  $O_I$  and the unshared ones  $O_{II}$ . The  $O_{II}-O_{II}$  distance is 2.32 Å and the  $O_I-O_{II}$  distance 2.37 Å. The average distance for  $O-O$  is 2.35 Å which agrees with those given by Zachariassen from his work on  $CaB_2O_4$ <sup>1)</sup> in 1931 and his recent work on potassium metaborate,  $K_3(B_3O_6)^{2)}$ .

1) Zachariassen, W. H., and Ziegler, G. E., The Crystal Structure of Calcium Metaborate,  $CaB_2O_4$ . Z. Kristallogr. 83 (1932) 354. Also, Zachariassen, W. H., The Crystal Lattice of Calcium Metaborate,  $CaB_2O_4$ . Nat. Acad. Sci. 17 (1934) 617.

2) Zachariassen, W. H., The Crystal Structure of Potassium Metaborate,  $K_3(B_3O_6)$ . J. chem. Physics 5 (1937) 919.



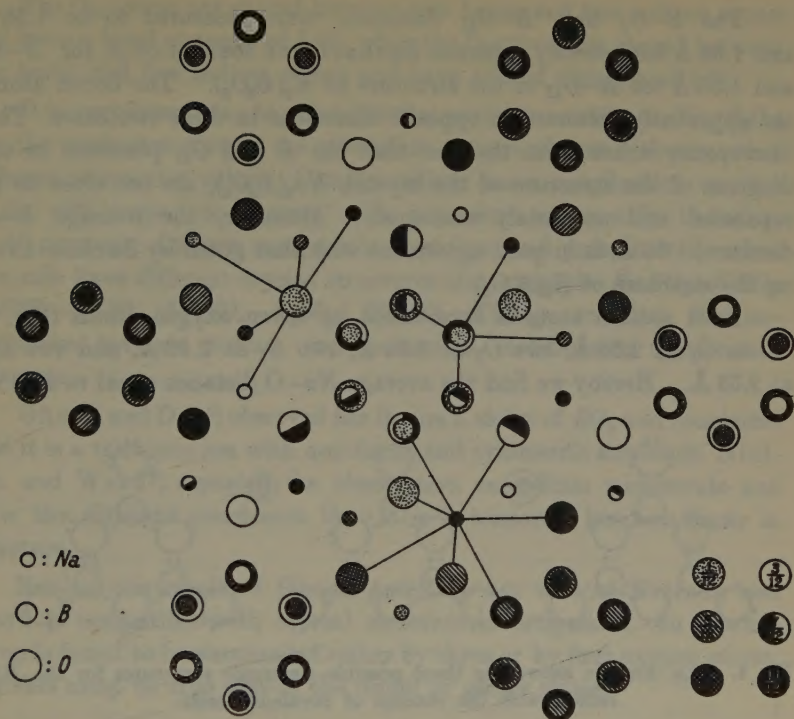


Fig. 2. This diagram shows the structure projected on the  $c$ -face. The heights of the atoms are given in fractions of the periodicity along the three-fold axis (i. e.  $6.46 \text{ \AA}$ ).

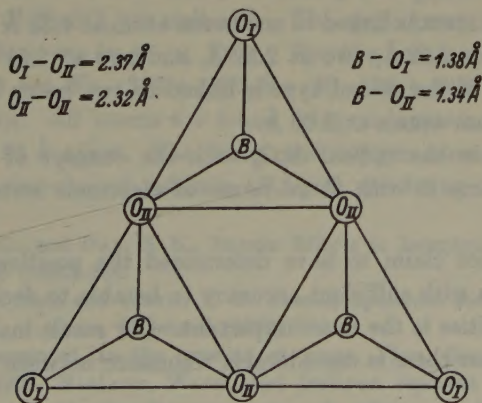


Fig. 3. This figure shows the ring-shaped  $B_3O_6$  radical formed of three  $BO_3$  triangles, which share corners. The interatomic distances are given in the figure.

The  $B-O_I$  and  $B-O_{II}$  distances were measured to be 1.38 Å and 1.34 Å respectively, whereas Zachariasen found 1.34 Å for  $B-O_I$  and 1.38 Å for  $B-O_{II}$  in the structure of  $K_3(B_3O_6)$ . The boron atoms are apparently distorted in opposite directions in these two cases. This discrepancy arises from the fact that the  $B$  and  $O_{II}$  positions in the diagram of the structure of the crystal,  $Na_3(B_3O_6)$ , are too close to be separated and accurately measured. However, the average  $B-O$  distance, 1.36 Å, is in good agreement with that given by Zachariasen on the structure of  $K_3(B_3O_6)$ .

Each sodium atom is surrounded by seven oxygen atoms (Fig. 2) — one  $O_I$  at 2.58 Å, two  $O_I$  at 2.51 Å, two  $O_I$  at 2.52 Å, and two  $O_{II}$  at 2.53 Å. Hereby we find the average  $Na-O$  distance equal to 2.53 Å,

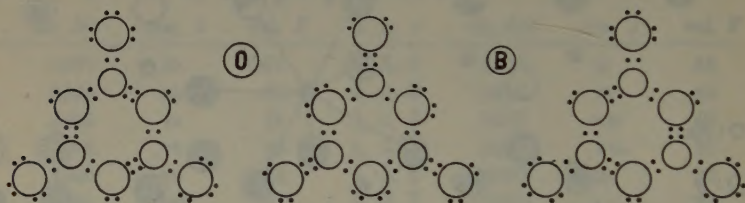


Fig. 4. This diagram shows the three possible electronic structures for the  $B_3O_6$  radical with the concept of covalent bonds.

which agrees very closely with the value 2.49 Å for the sum of radii of  $Na^+$  and  $O^{-2}$  for a coordination number 7 according to Zachariasen's formula<sup>1)</sup>.

Every  $O_I$  atom is linked to one boron atom at 1.38 Å and five sodium atoms — one at 2.58 Å, two at 2.52 Å, and two at 2.51 Å. Whereas an oxygen atom of the second type is linked to two boron atoms at 1.38 Å and two sodium atoms at 2.53 Å.

To explain the radical  $B_3O_6$  with the concept of covalent bonds we may assume it with three forms of electronic structure as shown in Fig. 4.

We cannot claim to have determined the positions of boron and oxygen atoms with sufficient accuracy to be able to decide which of the three possibilities is the more important. Our result may only be taken to indicate that there is considerable resonance between the three structures.

1) Zachariasen, W. H., A Set of Empirical Radii for Ions with Inert Gas Configuration. Z. Kristallogr. 80 (1931) 137.



The  $O_{II}$  atoms are shared between two boron and two sodium atoms and have a bond strength of 2.29, while the  $O_I$  atoms are shared between one boron and five sodium atoms and have a bond strength of 1.71.

It is very interesting to point out that sodium metaborate,  $Na_3(B_3O_6)$  has the same structure as the potassium compound but with somewhat different parameter values. Usually sodium has a coordination number of six with respect to oxygen, while potassium is generally linked to 8–10 oxygens. Oxygen compounds of sodium and potassium therefore as a rule have different crystal structures (for example  $NaNO_3$ – $KNO_3$ ,  $NaClO_3$ – $KClO_3$ ,  $Na_2SO_4$ – $K_2SO_4$ ,  $NaClO_4$ – $KClO_4$ ), so that the isomorphism between sodium and potassium metaborates represent a rare case.

Ghosh and Das<sup>1)</sup> observed the Raman shifts of  $BO_2$  and concluded that it is a triatomic ion with non-linear and symmetric structure. Nielsen and Ward<sup>2)</sup> repeated the observation on sodium metaborate and drew the different conclusion that it is a triatomic ion but linear in structure.

Neither the result of Ghosh and Das nor that of Nielsen and Ward is compatible with crystal structure investigations. In crystals boron is found to be surrounded either by three or by four oxygen atoms, and this must be true also in the liquid or glassy states.

### Summary.

The unit cell of sodium metaborate is rhombohedral with  $R = 7.22 \pm .01$  Å and  $\alpha = 111^\circ 29'$ , the density is  $2.464 \pm .005$  gm/cm<sup>3</sup>, and there are six molecules of  $NaBO_2$  per unit cell. The space group is  $D_{3d}^6$ – $R\bar{3}c$ . The atomic positions are  $(u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4})\bar{4}$ . For the parameter values we found  $.696 \pm .003$  for  $Na$ ,  $.362 \pm .006$  for  $B$ ,  $.479 \pm .006$  for  $O_I$ , and  $.438 \pm .006$  for  $O_{II}$ . All atoms are found lying in layers normal to the three-fold axis 3.23 Å apart. The boron and oxygen atoms are linked together to form ring-shaped radicals,  $(B_3O_6)^{-3}$ , consisting of three  $BO_3$

1) Ghosh, J. C., and Das, S. K., Raman Effects in Inorganic Compounds. J. phys. Chem. **36** (1932) 586.

2) Nielsen, J. Rud., and Ward, N. E., Raman Spectrum and Structure of the Metaborate Ion. J. chem. Physics **5** (1937) 204.

In a paper presented at the meeting of Amer. Phys. Soc. at Indianapolis on Dec. 30, 1937, Nielsen, Ward, and Dodson reported the presence of additional frequencies in the Raman spectra of sodium metaborate. Their previous conclusion that the metaborate group is similar to  $CO_3$  was therefore withdrawn. — (Note added in proof.)

triangles with shared corners. The average  $B-O$  distance is  $1.36 \text{ \AA}$  and the average  $O-O$  distance  $2.35 \text{ \AA}$ . Sodium has a coordination number of seven with an average  $Na-O$  distance of  $2.53 \text{ \AA}$ .

#### Acknowledgment.

The writer wishes to acknowledge with appreciation the continuous interest and advice of Professor W. H. Zachariasen. Acknowledgment should also be made of the substantial aid from the Provincial Government of Hunan, China.

November 20, 1937.

Ryerson Physical Laboratory University of Chicago.

Received 2nd December 1937.

---



# Die Struktur des Silberpermanganats $AgMnO_4$ .

Von K. Sasvári in Szeged.

Die erste kristallographische Untersuchung des Silberpermanganats stammt von Mitscherlich<sup>1)</sup>; er hat bewiesen, daß diese Kristallart dem monoklinen System angehört. Später haben Rammelsberg<sup>2)</sup> und Groth<sup>3)</sup> Untersuchungen vorgenommen, und vor einigen Jahren wurde die Elementarzelle und Raumgruppe von Büssem und Herrmann<sup>4)</sup> bestimmt. Die Aufstellung der letztgenannten Verfasser weicht von der älteren gänzlich ab; das kristallographisch ermittelte Achsenverhältnis lautet:

$$a : b : c = 0,678(7) : 1 : 0,869(2),$$

und der Winkel  $\beta$  beträgt  $92^\circ 29,5'$ . Die Identitätsperioden der Zelle fanden sie

$$I_a = 5,66 \text{ \AA},$$

$$I_b = 8,27 \text{ \AA},$$

$$I_c = 7,12 \text{ \AA},$$

die Zahl der Formelgewichte in der Zelle 4 und die Raumgruppe  $C_{2h}^2 - P2_1/n$ . Sie weisen auch auf die Ähnlichkeit mit dem rhombischen  $H2$ -Typ (Baryt) hin, ohne aber weitere Angaben zu machen und die Zahl ihrer indizierten Reflexionen ist auch dazu ungenügend. — In der vorliegenden Arbeit wird eine vollständige Bestimmung der Struktur erzielt.

Die Kristalle habe ich nach der Mitscherlichschen<sup>1)</sup> Methode und in Anlehnung an die Vorschrift von Büssem und Herrmann<sup>4)</sup> aus  $80^\circ$  warmen Lösungen von  $AgNO_3$  und  $KMnO_4$  dargestellt. Durch langsame Abkühlung während 48 Stunden erhielt ich 8–10 cm lange, aber sehr dünne Kristalle. Sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch das langsame Eindunsten schieden sich an der Wand der Glasschale und an einem in der Lösung stehenden Glasstab gute Kristalle aus, die in der Richtung der  $c$ -Achse etwa 2 mm lang waren, ihre Dicke betrug 0,5–1 mm. Von diesen Kristallen wurden in einer zylindrischen Filmkamera mit 10 cm effektivem Durchmesser Oszillationsaufnahmen mit  $15^\circ$  Oszillation ( $Mo K\alpha$ -Strahlung) um die drei Achsen gemacht. Die Diagramme zeigen schöne Schichtlinien; sie wurden nach der Bernalschen<sup>5)</sup> Methode indiziert, wobei der monokline Winkel von Büssem und Herrmann<sup>4)</sup> übernommen wurde, die Übereinstimmung war durchweg befriedigend. Für die Achsenlängen fand ich aus den Aufnahmen

1) Pogg. Ann. 25 (1832) 304.

2) Handb. d. kryst. Chemie, S. 199 (1855).

3) Chem. Kristallogr. II. Teil, S. 167 (1908).

4) Z. Kristallogr. 74 (1930) 458.

5) Proc. Roy. Soc. London (A) 113 (1927) 117.

$$a = 5,665 \text{ \AA}, \quad b = 8,27 \text{ \AA}, \quad c = 7,127 \text{ \AA}, \\ a : b : c = 0,685 : 1 : 0,862;$$

die Zahl der Formelgewichte in der Zelle berechnet sich mit der Dichte 4,49 zu 4,002. Die röntgenographische Dichte beträgt 4,488.

Aus der Zusammenstellung der Reflexionsintensitäten (Tab. I) sieht man, daß  $(0k0)$  fehlt, wenn  $k$  ungerade und  $(h0l)$  wenn  $h+l$  ungerade ist. Diese Bedingungen charakterisieren die Raumgruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/n$ , womit das Ergebnis von Büssem und Herrmann bestätigt wird. Die Raumgruppe hat die folgende allgemeine Punktlage:  $xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ . Der Strukturfaktor ist

$$A = 4 \cos 2\pi \left( hx + lz + \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left( ky - \frac{h+k+l}{4} \right).$$

Die Intensitäten wurden durch sorgfältige Schätzung bestimmt, wobei jede Reflexion zum Vergleich herangezogen wurde und Mittelwerte (abgerundet) in der Tabelle angegeben sind. Die Intensitäten der identischen Reflexionen auf den verschiedenen Filmen zeigen nur geringe Unterschiede.

Bei dem Vergleich der Intensitäten der Reflexionen  $(h0l)$  habe ich unzweifelhaft festgestellt, daß kein Unterschied zwischen  $(h0l)$  und  $(\bar{h}0l)$  besteht. Dies kann aber infolge des Strukturfaktors nur zutreffen, wenn entweder die  $x$ - oder die  $z$ -Koordinaten sämtlicher Ionen 0 oder 0,25 betragen. Dadurch wird die Bestimmung wesentlich erleichtert. Die Reihe  $(h00)$  zeigt mit zunehmender Ordnungszahl einen normalen Intensitätsabfall, bei der Reihe  $(00l)$  sieht man dagegen keine solche Regelmäßigkeit. Wir müssen also annehmen, daß die  $x$ -Koordinaten aller Ionen in unmittelbarer Nähe von 0 bzw. 0,25 liegen. Die  $x$ -Koordinaten der Silber- und Manganionen, die ein großes Streuvermögen besitzen, müssen einander gleich sein, sonst würden sie bei den Reflexionen  $(200)$  und  $(600)$  einander entgegenwirken und somit müßten diese viel schwächer ausfallen als die beobachteten Intensitäten.

Bei der Reflexion  $(600)$  kann man das Streuvermögen der Sauerstoffionen schon vernachlässigen und daher ergibt sich für den  $F$ -Wert dieser Reflexion 135. Wird die Intensität mit Hilfe der Formel

$$I = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{4 \mu m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} F^2 = A_0 \theta F^2$$

in willkürlichen Einheiten (durch Gleichsetzung von  $A_0$  mit 1) ausgedrückt, so erhalten wir rund 7000 Einheiten für eine geschätzte Intensitätseinheit. Mit dieser Zahl kann man also die  $F$ -Werte der Reflexionen berechnen, vorausgesetzt, daß die geschätzten Intensitäten den tat-

Tabelle I.

Berechnete und geschätzte  $F$ -Werte (Intensitäten) des Silberpermanganats ( $Mo K\alpha$ ).

$hkl$	$\sin \theta$	$\theta$	Int. gesch.	$F$ gesch.	$F$ ber.	$hkl$	$\sin \theta$	$\theta$	Int. gesch.	$F$ gesch.	$F$ ber.
200	0,126	7,8	25	150	-230	212	0,170	5,7	8	100	-111
400	252	3,6	15	171	+195	023	173	5,6	1,5	43	+ 57
600	377	2,2	6	138	-135	132	176	5,5	3	63	+ 84
800	503	1,4	2	100	+108	041	179	5,3	10	115	-185
1000	628	1,1	0,5	57	- 89	230	180	5,3	0,5	26	0
						140	183	5,2	2,5	51	- 71
020	086	10,6	7	68	- 14	222	185	5,2	3	64	- 14
040	172	5,6	5	79	+ 41	141	188	5,1	5	83	+ 38
060	258	3,5	5	100	+ 93	231	188	5,1	4,5	80	- 73
080	344	2,4	1,5	78	-100	310	193	4,9	0	0	0
0100	430	1,8	1	62	+ 58	301	197	4,8	4	76	+ 55
0120	515	1,4	0,5	50	- 35	033	198	4,8	9	115	+162
0140	602	1,1	0,5	56	- 60	042	199	4,8	3	67	- 41
						311	202	4,7	2	55	- 61
002	100	9,9	8	75	-150	014	204	4,6	3	68	-112
004	200	4,7	6	95	- 64	320	207	4,5	8	126	-106
006	300	2,9	6	120	+122	133	209	4,5	7	104	+ 85
008	400	2,0	1	59	- 57	232	209	4,5	2,5	62	+ 89
0010	500	1,45	0,25	35	- 34	240	213	4,4	4	80	- 45
0012	600	1,1	0,5	57	+ 52	321	215	4,4	9	120	-124
						114	216	4,4	7	80	+ 98
011	066	15,4	8	60	- 35	024	217	4,3	2	57	+ 77
110	076	13,2	0	0	0	241	220	4,3	6	100	+146
101	083	12,0	4	48	- 41	150	224	4,2	0	0	0
111	093	10,7	4,5	54	+ 75	330	228	4,1	0	0	0
021	100	9,9	1	27	+ 47	043	228	4,1	0	0	+ 12
120	106	9,35	10	87	+146	151	230	4,1	4	83	- 41
012	109	9,0	10	84	+118	242	235	4,0	1	42	+ 40
121	119	8,2	10	93	+161	233	235	4,0	9	125	-149
112	128	7,7	10	96	-102	052	237	3,9	2	60	+ 4
022	132	7,4	3,5	58	- 28	034	238	3,9	2	60	+ 3
210	133	7,4	3	53	0	204	240	3,9	3,5	80	+ 86
031	138	7,1	5	70	- 77	152	246	3,8	4,5	92	-130
211	144	6,7	3	56	+ 14	303	246	3,8	0,25	22	+ 32
130	144	6,7	0	0	0	250	249	3,7	0,1	12	0
122	148	6,6	5,5	76	- 56	015	254	3,6	0,25	22	- 36
220	152	6,4	8	94	+ 64	105	260	3,5	2	63	+ 83
131	153	6,4	3,5	62	- 61	061	262	3,5	2	64	+ 22
032	163	5,9	3	60	- 33	053	262	3,5	1	45	- 72
202	164	5,9	3	60	+ 67	025	264	3,4	1	46	- 70
103	165	5,9	0,5	25	- 47	160	265	3,4	6	101	+130
113	170	5,7	5	79	-126	153	271	3,3	5	103	+ 74



Tabelle I. (Fortsetzung).

$\lambda k l$	$\sin \theta$	$\theta$	Int. gesch.	$F$ gesch.	$F$ ber.	$\lambda k l$	$\sin \theta$	$\theta$	Int. gesch.	$F$ gesch.	$F$ ber.
402	0,274	3,3	2,5	73	- 88	027	0,360	2,3	2	78	+ 34
062	276	3,3	1,5	57	- 56	074	361	2,3	3	96	-105
035	281	3,2	3	82	- 76	280	366	2,3	2	78	+ 85
260	287	3,1	2,5	75	- 97	037	373	2,2	1	56	- 43
054	294	3,0	1,5	59	- 13	091	390	2,1	0,5	58	- 10
154	302	2,9	3,5	92	+100	602	394	2,1	1,5	72	+ 69
045	303	2,9	4,5	104	+105	084	398	2,0	0,5	42	+ 58
016	303	2,9	3	49	- 13	406	400	2,0	3	102	+111
440	304	2,9	4	99	+ 37	092	400	2,0	1	59	- 49
071	305	2,9	1,5	60	- 31	018	402	2,0	1	59	+ 79
352	306	2,9	3,5	92	+113	208	424	1,9	1,5	75	+ 55
170	308	2,8	0	0	0	480	426	1,9	1	43	- 82
026	312	2,8	3	87	- 48	0, 10, 1	432	1,8	1,5	77	- 76
072	317	2,7	4	102	+111	604	434	1,8	2	88	+ 52
305	320	2,7	1	51	- 73	094	435	1,8	0,5	44	+ 22
501	320	2,7	2	72	- 33	019	451	1,7	1	64	- 19
360	320	2,7	6	125	-115	109	456	1,7	0,5	46	- 66
433	325	2,7	7	136	+125	0, 11, 1	475	1,6	1	67	+ 41
064	326	2,6	2	73	- 48	507	480	1,5	0,5	48	- 22
270	327	2,6	0	0	0	0, 11, 2	483	1,5	0,5	48	+ 59
404	328	2,6	2	73	- 55	606	491	1,5	2	97	- 97
206	330	2,6	4,5	110	-129	0, 1, 10	501	1,4	0,5	50	- 45
073	336	2,6	1	53	+ 59	705	515	1,4	0,25	35	- 60
046	345	2,5	1,5	63	+ 28	802	516	1,4	1	71	- 56
081	347	2,4	3	93	- 50	2, 0, 10	520	1,3	0,5	52	+ 33
180	350	2,4	2	76	+ 29	804	549	1,3	0,5	52	- 43
017	352	2,4	0,25	27	+ 47	901	570	1,2	0,25	38	- 29
082	358	2,3	1	55	+ 43	806	596	1,1	1	80	+ 82
460	360	2,3	2	78	+ 75	0, 14, 1	604	1,1	0,25	40	- 59

sächlichen proportional sind. Wie aus der Tab. I ersichtlich, ist die erreichte Übereinstimmung durchaus befriedigend, nur bei wenigen Reflexionen mit niedrigem Glanzwinkel, also bei unsicheren  $F$ -Werten, bestehen größere Abweichungen. Natürlich kann man die Genauigkeit absoluter Intensitätsmessungen auf diese Weise nicht erreichen.

Bei der Berechnung wurden für  $Ag$  und  $Mn$  die Thomas-Fermischen  $F$ -Werte nach den Internationalen Tabellen benutzt, da hier die Unterschiede zwischen dem Streuvermögen von Atom und Ion nicht bedeutend sein können. Für das Sauerstoffion (wo auch die Wärmebewegung viel bedeutender sein kann) wurden die empirischen Werte

von Zachariasen<sup>1)</sup> für  $KClO_3$  benutzt, da nämlich die Härte der beiden Kristalle etwa gleichgesetzt werden kann (Tab. II).

Tabelle II.  $F$ -Werte von  $Ag$ ,  $Mn$  und  $O^{2-}$ .

$\sin \vartheta/\lambda$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$Ag$	47,0	42,8	36,9	31,5	26,9	23,8	21,3	19,0	17,1	15,3	14,0
$Mn$	25,0	22,1	18,2	14,9	12,7	11,1	9,7	8,4	7,5	6,6	6,0
$O^{2-}$	10,0	7,7	4,0	2,2	1,2	0,6	—	—	—	—	—

Bei der Bestimmung der Ionenkoordinaten können wir die Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe dahin auswerten, daß die  $MnO_4$ -Tetraeder von den Symmetriezentren genügend entfernt sein müssen. Im übrigen ging ich von den Intensitäten der höheren Reflexionen der Hauptserien ( $h00$ ), ( $0k0$ ) und ( $00l$ ) aus, deren  $F$ -Werte, aus den geschätzten Intensitäten berechnet, eine Grundlage bieten, um durch Vergleich zahlreicher möglicher Koordinatenwerte aus den höheren Ordnungen die Lage der  $Ag$  und  $Mn$ -Ionen zu bestimmen. Unter Vernachlässigung des Streuvermögens der  $O$ -Ionen (von  $\sin \vartheta/\lambda = 0,5$  an berechtigt) fand ich

$$\begin{aligned} Ag: x = 0,25, \quad y = 0,31, \quad z = 0,34; \\ Mn: x = 0,25, \quad y = -0,03, \quad z = -0,31. \end{aligned}$$

Diese Koordinaten wurden durch die Intensitäten der Serien ( $h0l$ ), ( $h k 0$ ) und ( $0kl$ ), sowie ( $hkl$ ) kontrolliert. Ohne den Beitrag der Sauerstoffionen bekommt man natürlich nur bei höheren Reflexionen übereinstimmende Werte.

Die Reflexionen mit niederen  $\sin \vartheta$ -Werten wurden zur Bestimmung der Lagen der Sauerstoffionen benutzt. Für diese gibt es nämlich geometrisch nur wenige Möglichkeiten, wenn man die allgemein üblichen Ionenradien als gültig annimmt. Aus den drei verschiedenen Möglichkeiten, deren jede nur kleine Intervalle für die Sauerstoffkoordinaten zuläßt, habe ich diejenigen ausgewählt, welche möglichst gleichmäßige Atomabstände ergeben und zugleich mit den geschätzten Intensitäten am besten übereinstimmen. Die Sauerstoffionen liegen nicht genau in  $x = 0$ , sondern (damit die Kante des  $MnO_4$ -Tetraeders  $2,6 \text{ \AA}$  wird), in  $x = 0,02$  bzw.  $0,48$ . Die gefundenen Koordinaten sind

	$x$	$y$	$z$
$O_1$	0,25	-0,103	0,456
$O_2$	0,25	0,175	0,605
$O_3$	0,02	-0,068	0,750
$O_4$	0,48	-0,068	0,750

1) Z. Kristallogr. (A) 71 (1929) 501.



Wie man aus der Tab. I sieht, ist die Übereinstimmung der berechneten  $F$ -Werte mit den geschätzten bei etwa 140 Reflexionen befriedigend. Natürlich könnten die Koordinaten durch mühsame Arbeit noch etwas verfeinert werden.

Die Bestimmung der Struktur ergab also in der Tat eine dem  $H2$ -Typ nahe verwandte Anordnung. Von den Symmetrieebenen der Raumgruppe  $D_{2h}^{16} - Pnma$  ist nur eine Gleitspiegelebene übrig geblieben; die

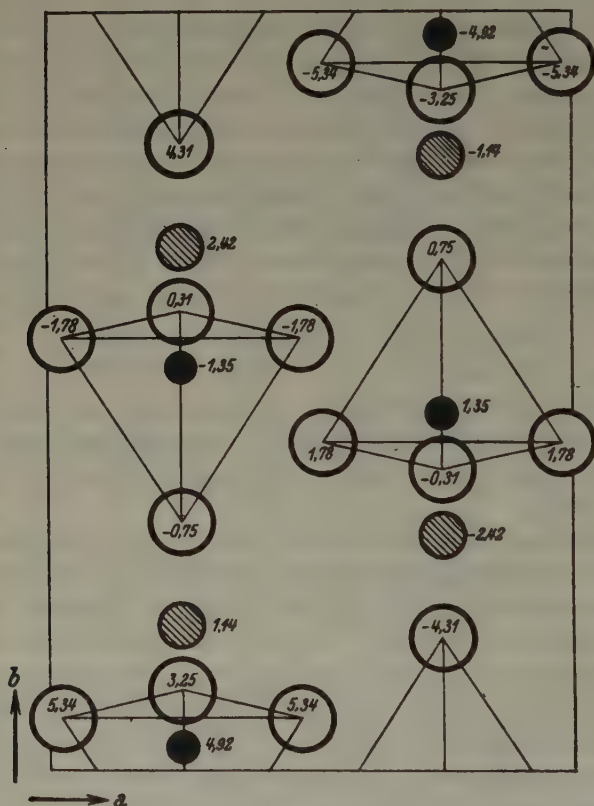


Fig. 1. Die Struktur des  $AgMnO_4$  auf (001) projiziert. Kleine schwarze Kreise:  $Mn$ , schraffierte Kreise:  $Ag$ , leere Kreise  $O$ . Die Zahlen bedeuten die Höhe in Å.

Struktur besteht aus einer ziemlich dichten Packung von  $Ag$  und  $MnO_4$ -Ionen (Fig. 1). Der Unterschied zwischen der Struktur des Kaliumpermanganats ( $H2$ -Typ) und jener des Silberpermanganats (neuer Typ, deformierte  $H2$ -Struktur) wird durch die abweichenden Polarisations-

eigenschaften des Silberions mit seiner 18er-Schale und den kleinen Ionenradius (0,97 Å) verursacht.

Herrn Privatdozenten Dr. St. v. Náray-Szabó danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, welche durch die Széchenyi-Gesellschaft und den Rockefeller-Fonds materiell unterstützt wurde.

### Zusammenfassung.

Silberpermanganat kristallisiert monoklin,  $a = 5,665$  Å,  $b = 8,27$  Å und  $c = 7,127$  Å,  $\beta = 92^\circ 29,5'$  Raumgruppe  $C_{2h}^5 - P2_1/n$ ,  $Z = 4$ . Durch Intensitätsschätzungen der Oszillationsdiagramme ergibt sich eine deformierte Barytstruktur, die vollständig bestimmt wurde. Die Koordinaten der Ionen sind

	$x$	$y$	$z$
$Ag$	0,25	0,31	0,34
$Mn$	0,25	-0,03	-0,31
$O_1$	0,25	-0,103	0,456
$O_2$	0,25	0,175	0,605
$O_3$	0,02	-0,068	0,750
$O_4$	0,48	-0,068	0,750

Szeged, Institut f. theoret. Physik der Universität.

Eingegangen am 31. Dezember 1937.



## Zur Wachstumskinetik regelmäßiger Verwachsungen von $KClO_3$ und $KMnO_4$ . II.

Von H. Seifert in Berlin.

Ein von H. E. Buckley korrigiertes Verwachsungsgesetz auf den Basisflächen beider Salze wird als Muster einer schiefen oder »irrationalen« Anwachsung einer wachstumskinetisch-strukturellen Analyse unterworfen. Der Wert der neuen dynamischen Betrachtungsweise zur Theorie regelmäßiger Verwachsungen (I) tritt dabei erst recht heraus. — Die Mischkristallisationen bleiben »anomale Mischkristalle«.

1. Eine regelmäßige Aufwachsung von  $KMnO_4$  auf  $KClO_3$  hat zuerst H. E. Buckley (1) beobachtet und beschrieben. Eine unexakte, mißverständliche Formulierung<sup>1)</sup> hatte uns (2) das Verwachsungsgesetz als  $[010]//[010]'$ ,  $(001)//*[001]'$  auffassen lassen, während

$$[010]//[010]', (100)//*[100]'$$

gemeint war. Leider wurde diese Annahme, durch Messungen ungeprüft, zu einigen Folgerungen benutzt.

In einer Entgegnung (3) hat sich dann Buckley gegen diese Deutung verwahrt und genaueres experimentelles Beweismaterial für das gemeinte Gesetz beigebracht. Es bedurfte kaum der umfangreichen Darlegungen, um durch goniometrische Untersuchung geeigneter Präparate den leicht erkennbaren Befund sicherzustellen, daß auf der Basisfläche (001) des Chlorats in der Tat die Kriställchen von  $KMnO_4$  »schief« aufwachsen, d. h. daß die beiderlei Basisflächen einen etwas schwankenden Winkel von im Mittel  $19\frac{1}{2}^\circ$  bilden und damit, makrokristallographisch, das zugrunde liegende Gesetz das genannte zu sein scheint. Es ist damit angenähert dasjenige, das wir für die in (2) bearbeitete Aufwachsung auf Spaltflächen (110) des Chlorats experimentell sicherstellten.

2. Das Ziel unserer eigenen Untersuchungen war, das Unzulängliche einer statischen Theorie regelmäßiger Verwachsungen aufzuzeigen und eine vollkommenere und umfassendere dynamische Betrachtungsweise einzuführen (4). Hierfür war die gegenseitige Aufwachsung der beiden Salze  $KClO_3$  und  $KMnO_4$  auf den Prismenflächen, auf die im günstigen Augenblick durch Buckleys Veröffentlichung (1) der Blick gelenkt wurde, besonders geeignet. Es erfüllt mit Befriedigung festzustellen, daß Buckley gegen Methodik und Ergebnisse dieser Betrachtungen nichts einzuwenden fand. Da Buckley selbst für das korrigierte Verwachsungsgesetz auf der Basis bei der makrokristallographischen Beschreibung stehenblieb und sich jeglicher gittergeometrischen Deutung,

1) Buckley (3) nannte sie selbst »sketchy«.

ob wenigstens statisch oder gar dynamisch begründet, enthielt, sei dies im folgenden von uns versucht.

Es zeigt sich nämlich auf den ersten Blick, daß hier der besonders reizvolle, anders geartete Fall einer »schiefen« Aufwachsung vorliegt, die kurz und allgemein auch als »irrationale« bezeichnet werden kann und deren strukturelle und wachstumskinetische Diskussion wiederum

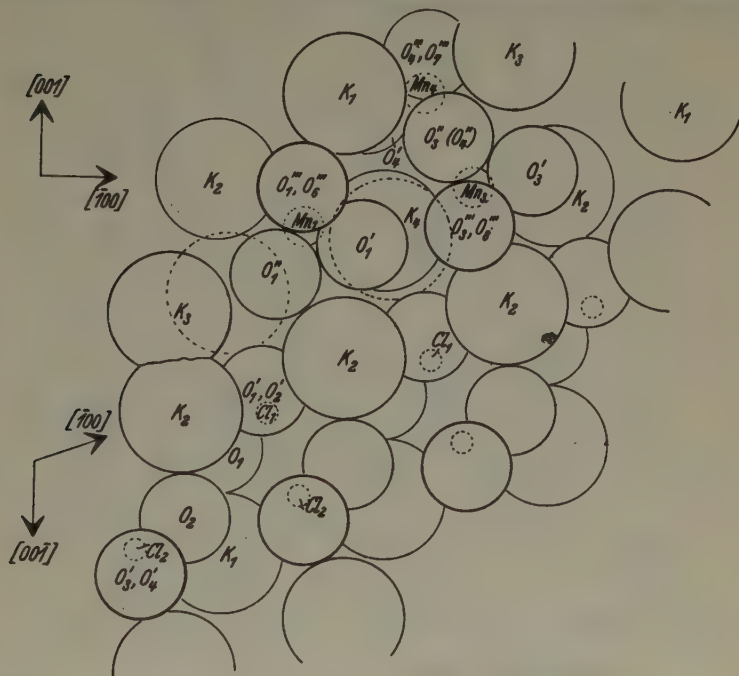


Fig. 1. Schiefe Aufwachsung der  $KMnO_4$ -Struktur auf der Basis (001) der  $KClO_3$ -Struktur. Projektion auf (010).

zu interessanten, allgemeineren Folgerungen für das Verständnis der Verwachsungen überhaupt verhilft.

Zur Erläuterung der atomkinetischen Vorgänge bei dieser Aufwachsung ist zunächst nach dem früher geübten Verfahren in Fig. 1 eine Projektion der  $KClO_3$ -Struktur auf (010) gegeben und in sie die nach dem makrokristallographischen Gesetz von Buckley damit verwachsene, ebenso projizierte Struktur von  $KMnO_4$  zu einem kleinen Stück eingetragen. Die Verknüpfung in der Zeichnung ist dabei so: Als Grenzfläche des Chlorats ist gerade die schwach wellige Kation-Anion-Ebene  $K_2-Cl_1$  ( $Cl_1$  steht für den Anionkomplex mit dem Zentralion  $Cl_1$ — alles im Sinne der früheren Bezeichnungsweise) vorgestellt. Beim Wachstum in



zugleich  $K'$ - und  $(MnO_4)'$ -haltiger Lösung wäre der nächste Wachstumschritt die Anlagerung der Stellung  $K_1$ , d. h. wie ein Weiterbau des Trägergitters. Diese Lagen haben das Ion oben rechts in der Zeichnung und die gestrichelt eingetragenen. Das erst bezeichnete Ion (bzw. die von ihm dargestellte Ionenkette  $[010]$ ) ist nun gewissermaßen das feste Scharnier der beiden aneinandergelegten Strukturen. Man erkennt, daß je zwei

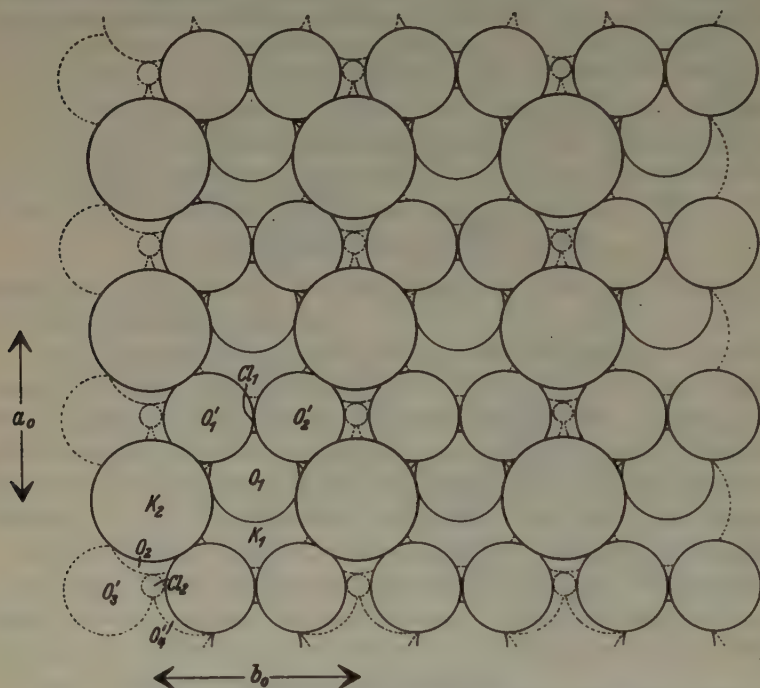


Fig. 2a. Struktur der Grenzfläche (001) von  $KClO_3$ .

// $[100]_{CM}$  benachbart gelegene  $K'$  zueinander fast so liegen wie zwei  $K'$  der  $KMnO_4$ -Struktur; diese sind, in der früheren Darstellung,  $K_3$  und  $K_4$ .

Ebenso ist es für die negativen Ionen<sup>1)</sup>: Die für die  $KMnO_4$ -Struktur gezeichneten Besetzungen haben nahe diejenigen Lagen, die (statt ihrer) ein weiter wachsendes Trägergitter mit seinen  $[ClO_3]$ , und zwar als  $[ClO_3]_2$ , innehaben würde. Also auch der etwa gleichzeitige zweite Wachstums-

1) Die Schwächen der Kugelpackungsdarstellung für diese Komplexe mit den schon stark deformierten Ionen kugelnähnlicher Wirkungsbereiche sind in den Zeichnungen, die ja auf Grund angegebener Koordinatenwerte hergestellt sind, bereits ersichtlich. Man vergleiche hier nur die relative Lage der Kreise von in der gleichen Strukturebene (010) gelegenen Ionen.

schritt in entsprechender Lösung führt quasi zu einem Weiterbau des Trägers »mit anderen Mitteln« in erster Schicht.

Die Fig. 2, in der Projektion auf (001) links die  $KClO_3$ -Struktur (Fig. 10 aus (2)), auf die Ebene  $([010] - [K_2 - K_4]) \sim ([010]^\wedge [25 \cdot 0 \cdot 9]) = (9 \cdot 0 \cdot 25)$ , rechts die von  $KMnO_4$ , jetzt statt der früheren (001)-Projektion (!), unterstreicht anschaulich neben der Fig. 1 das Gesagte; diese aber läßt insbesondere den guten Packungseffekt an der Grenze verstehen.

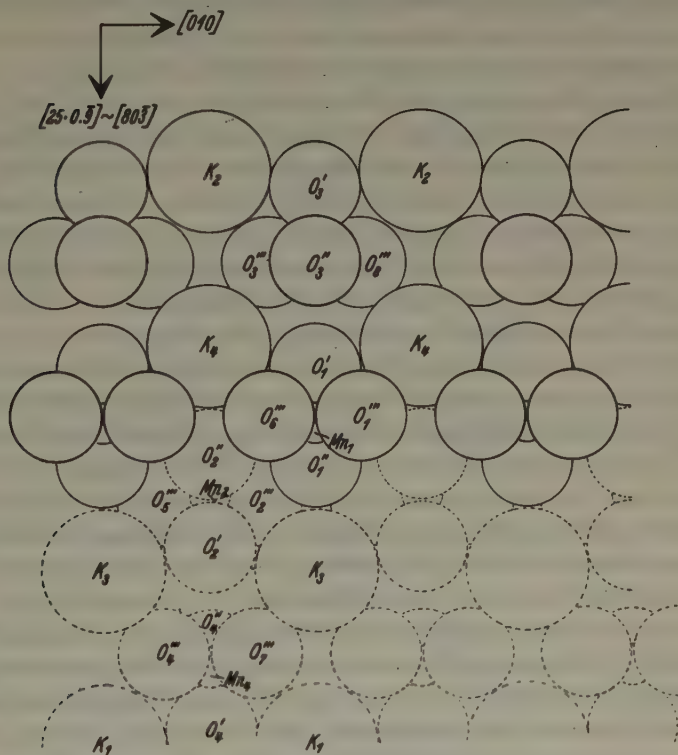


Fig. 2b. Struktur der »irrationalen Grenzfläche« von  $KMnO_4$ .

Die frühere Erkenntnis über die Kinetik des Wachstums war richtig: Es handelt sich um zickzackförmige Ionenketten  $+ - + - + - \dots$  der allgemeinen Richtung  $[010]$ , um eine eindimensionale Keiminduktion und Keimanlage. Das führt auch zur ersten Grundlage der makrokristallographischen Festlegung des Gesetzes  $[010] // [010]'$  (Buckley). Mit der zweiten notwendigen Angabe setzen wir uns unten auseinander.

Aber nur zwei unmittelbar benachbarte derartige Ketten bilden die

Keimanlage für ein wachstumsfähiges Kriställchen von  $KMnO_4$  (Molekularfäden beliebig ausgedehnter Länge). Die Fig. 1 und 2 lassen erkennen, daß nämlich ein ununterbrochenes tangentielles Fortwachsen in der Grenzschrift selbst nicht möglich ist. In der Fig. 1 ist links gezeigt, wie in der nächst benachbarten Kette gleichgeladene Ionen aufeinander treffen würden — hierzu ersehe man aus der Fig. 2 die Verschiebung der Kettensysteme längs  $[010]$  um  $b_0/2$  in diesem Sinne. Der »sterile« Raum zu beiden Seiten der erst behandelten Keimanlage ist, wie wohl, auf der einen Seite gezeichnet, die Fig. 2 dartut<sup>1)</sup>, mindestens von der Breite der induzierenden Doppelkette.

Demgegenüber erfolgt die Fortsetzung des Anbaus (Fig. 1) auch nach oben hin offenbar gut, quasi nach Art des Trägerritters; denn auch die Lagen der Ionen der nächsten Schicht — gezeichnet als  $K_1$ ,  $K_3$ ,  $Mn_4$  . . . — sind ähnlich relativ benachbart den theoretischen Lagen des einfach weitergewachsenen Trägerritters wie in der ersten Schicht. Es mag dies zu der zunächst überraschenden Leichtigkeit der Anlagerung überhaupt wie auch der Vervollständigung des wachsenden Gitters über die geschilderten sterilen Zonen hinweg viel beitragen!

3. Die möglichst einfach gehaltene zeichnerische Darstellung in Fig. 1 gründet sich, wie gesagt, auf die makrokristallographische Angabe  $[001]//[001]'$ . Experimentell findet man (3) ja als Winkel  $(001):(001)'$  etwa  $49\frac{1}{2}^\circ$ . Dabei ist nach Buckley ein gewisser Schwankungsbereich vorhanden, was wir immer erwarten werden (vgl. die allgemeinen Betrachtungen hierüber in (4)). Aber das Mittel einer größeren Statistik, dem übrigens Buckley selbst keine tiefere Bedeutung beimißt, soll  $49^\circ 6'$  sein gegenüber dem theoretischen Wert von  $\beta - R = 49^\circ 38'$ .

Die Abweichungen können nun aber hier in einer besonderen Weise reell sein. Begründungen lassen sich diskutieren; aber man hat noch keine Möglichkeit, theoretisch oder experimentell eine Entscheidung herbeizuführen; kann man doch quantitativ hier kaum etwas, geschweige denn genügend genau über die Gitterkräfte und ihre unterschiedlichen Wirkungen bei geringfügigen Lageveränderungen der beteiligten, teils komplexen Ionen aussagen. So bleibt vorläufig auch offen, ob und wie weit aus den Messungen, hier wie weiter unten, auf Parameterkorrekturen, wie das schon früher (2) angedeutet wurde, geschlossen werden kann.

Aus Fig. 1 kann abgelesen werden, daß unter der obigen Annahme und unter Zugrundelegung der Parameterangaben für  $KMnO_4$  nach Mooney (wie früher in (2)) die bezeichnete »Ebene« durch  $K_2$  und  $K_4$

<sup>1)</sup> Die Kationen der gestrichelt gezeichneten Schicht liegen ein wenig unterhalb des Niveaus derjenigen der erstbetrachteten (vgl. Fig. 1).



mit [100] einen Winkel von  $16^{\circ}21\frac{1}{3}'$  bildet. Bringt man auch  $K_4$  genau in die theoretische Lage (für Weiterwachsen von  $KClO_3$ !), d. h. denkt man sich auch dieses Ion in solcher Lage wie  $K_2$  adsorptiv festgehalten, so gibt das eine Kippung für die anzuwachsende Struktur von  $19^{\circ}38' - 16^{\circ}21\frac{1}{3}' = 3^{\circ}16\frac{2}{3}'$ . Dann wäre, dynamisch begründet, gar nicht mehr  $[001]//[001]'$ . Die Wirklichkeit wird in der Mitte liegen. Wegen des durch Austausch von  $[MnO_4]$  für  $[ClO_3]$  stärker unsymmetrischen Feldes wird  $K_4$  nicht ganz aus der gezeichneten in die gestrichelte Lage versetzt. Es ist selbst denkbar, daß weder  $K_2$  noch  $K_4$  genau diese theoretische Lage besetzen; es ist sogar am wahrscheinlichsten, daß alsbald in statu nascendi des Keims ein Ausgleich der Kräfte zu neuen mittleren Lagen für alle Ionen führt.

Im allgemeinen sind selbst lokale Unterschiede auf Grund verschiedenster Störungen vorstellbar, und solche werden wohl auch verwirklicht sein. Es hängt dies von der Umgebung (einschl. Beschaffenheit der wirkenden Grenzfläche) und ihrem Geschehen ab.

Insgesamt zeigt unsere Betrachtungsweise jedenfalls, daß überhaupt kein genaues kristallonomisches Gesetz der Verwachsung, wie früher an den (110)-Grenzflächen, vorliegt, sondern nur die eindimensionale Induktion nach rationalen Ketten [010] — die Bedeutung von [010] unterstreicht auch Buckley scharf —, und einen gewissen Schwankungsbereich um höchstens wahrscheinlichste Werte. Sei übrigens angefügt, daß einige Messungen uns größere Schwankungen als bei Buckley ergaben.

Was man gar goniometrisch erfaßt, gibt von diesen Grenzflächenvorgängen noch kaum ein richtiges Abbild. Denn dieses ist wieder das durch neue Einzelereignisse weiter gestörte Ergebnis des »Zusammenkristallisierens« einer großen Zahl solcher nicht ganz zueinander passender Streifen der  $KMnO_4$ -Struktur nach [010], ein auch bei größter Reinheit prachtvoller Mosaikbau besonderer Prägung, vergleichbar dem von J. Leonhardt und R. Tiemeyer (5) an Natronsalpeter studierten, wo Schmelzflußkristalle ausweislich röntgenographischer Untersuchungen eine mehr oder weniger geregelte, diskontinuierliche Gitterblockaufreihung mit dem festen »Scharnier« der gittergeometrisch und wachstumskinetisch wichtigen [100]-Richtung und ebenfalls ziemlich beschränktem Ausmaß der Schwankung zeigten. Denn es ist dabei hier zu berücksichtigen, daß die sterilen Nachbarstreifen genau so wie die willkürlich herausgegriffenen und betrachteten ihrerseits entsprechende Streifen der  $KMnO_4$ -Struktur zu induzieren vermögen. Innerhalb der aus Verwachsungen bekannten Toleranz passen dann übrigens bereits, wie sich leicht einsehen läßt, induzierte Streifen [010] von  $KMnO_4$  ganz gut

zueinander, die, längs  $[100]_{KMnO_4}$  gemessen, nur um  $2a_0$  (berechnet für die durch  $[K_2^+K_4] = [25 \cdot 0 \cdot 9]$  bedingte Neigung von  $16^\circ 21\frac{1}{3}'$ ) bzw.  $3a_0$  (gerechnet für den Winkel  $\beta - R = 19^\circ 38'$ ) voneinander entfernt liegen.

Mindestens also sind Abweichungen vom »Gesetz« wahrscheinlich, ja reell. Vizinalflächenbildung schlechthin in dem heute umstrittenen makrokristallographischen, nicht strukturtheoretisch unterbauten Sinn (Buckley, 3) als Erklärung von Winkelabweichungen reicht hier nicht mehr aus.

4. In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse der reziproken Aufwachsung bedeutsam. Wir hatten sie in (2) ersetzt durch die auf Spaltflächen von  $BaSO_4$ . Im Sinne der falschen Deutung von Buckleys ersten Angaben war auch die nur in mikroskopischen Präparaten beobachtete Aufwachsung von  $KClO_3$  auf (001) von  $BaSO_4$  (Mikrophoto der Fig. 12 in (2)) verstanden und diskutiert.

Es liegt nur im Sinne unserer ganzen Deutungsweise, wenn die Aufwachsung trotz guter Parameterähnlichkeit nicht ganz leicht zu erzielen ist. Ein Auswachsen zu ein wenig größeren, goniometrisch gut vermeßbaren Kriställchen wurde daher mittels des Kunstgriffs zuwege gebracht, zunächst in  $KMnO_4$ -haltiger Lösung kleine anomale Mischkristalle zur orientierten Aufwachsung zu bringen und diese dann in genügend übersättigter, reiner  $KClO_3$ -Lösung schnell auswachsen zu lassen (wobei sich  $KMnO_4$  weitgehend in Lösung gibt).

Messungen ergaben jetzt ebenso wie Einzelheiten der mikroskopischen Beobachtung, daß auch hier in umgekehrter Weise eine schiefe Aufwachsung nach dem gleichen Gesetz stattfindet und dabei nach wie vor zwei zwillingsmäßige Stellungen vorhanden sind. Eine kleine Statistik weist dabei aus, daß der Schwankungsbereich der Messungen hier größer ist, ja daß deutlich Häufungen der (001)-Reflexe gleichzeitig aufgewachsener Kriställchen um einen Wert von etwa  $14\frac{1}{2}^\circ$  bemerkbar sind, während öfters eine solche um  $19\frac{1}{2}^\circ$  gar nicht mehr deutlich heraustritt. Das geänderte Kraftfeld des  $BaSO_4$  als Trägerkristall (samt vermittelnder daran angewachsener  $KMnO_4$ -Bereiche) bewirkt also in statu nascendi im Sinne der obigen Erwägungen eine andere irrationale Einrichtung des aufwachsenden Gitters, während die nach Ketten  $[010]$  allein erhalten bleibt.

Fig. 3 veranschaulicht diese Verhältnisse, die im einzelnen nicht weiter durchdiskutiert seien, noch genauer. Der idealisierten Zeichnung<sup>1)</sup> wurde wieder die gegenseitige Lage der Strukturen nach dem Buckleyschen makrokristallographischen Gesetz zugrunde gelegt. Kurz gestri-

1) Die Zentralionen  $S^{+6}$  sind hier nicht gezeichnet (vgl. Anm. zu Fig. 1).

chelte Ionenkugeln sind wieder ideale Lagen des fortgewachsenen Trägergitters. (Langgestrichelt sind gezeichnet die Schwerpunkte der Anionenkomplexe in der zweitinneren Schicht der Unterlage und die Zentralionen  $Cl$  im Aufwachsenden.) Es scheint ohne weiteres verständlich, daß —

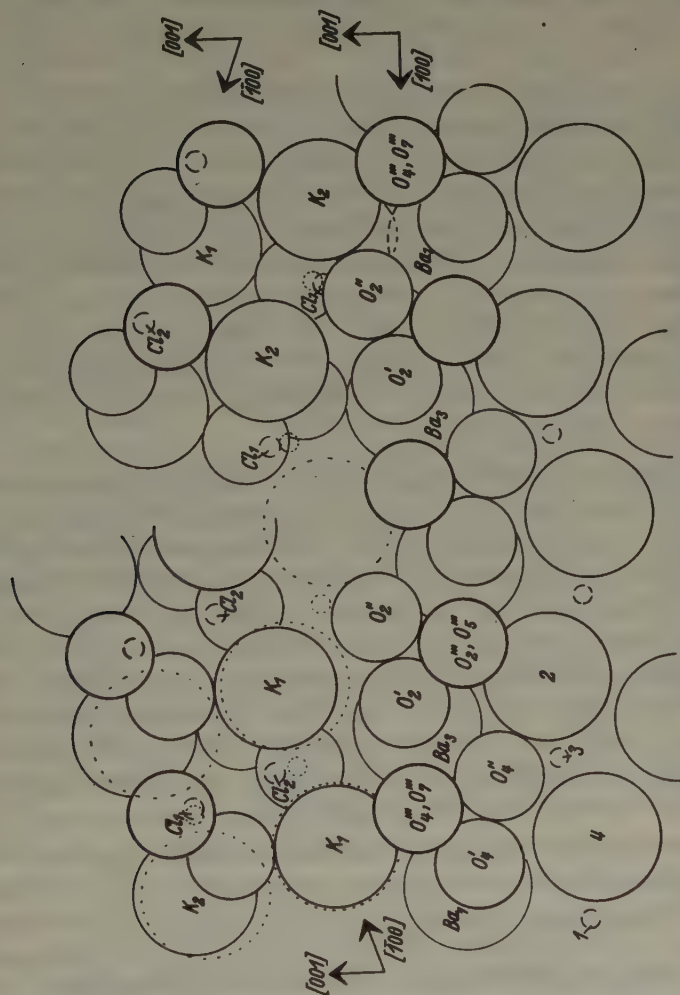


Fig. 3. Reziproke schiefe Anwachsung von  $KClO_3$  in zwei Stellungen auf der Basis (001) von  $BaSO_4$ . Projektion auf (010).

bei der linken Aufwachsung — das zweite Ion  $K_1$  von links in Wirklichkeit nicht die gezeichnete theoretische Lage einnimmt, sondern dichter an das unterliegende Trägergitter anschließt; die Kippung des aufwachsenden Gitters um die  $K$ -Ionenkette  $[010]$  ganz links im oben angegebenen Sinne, d. h. von  $19\frac{1}{2}^\circ$  zu einem kleineren Winkel hin, erscheint sofort als die



notwendige Folge. Ebenso mag man — rechts, unter den Annahmen der Zeichnung (mit den hier eingesetzten mittleren Ionenradienwerten — vgl. die Ausdeutung der  $KClO_3$ -Struktur von Zachariasen in (2)) — in dem Überschneiden der Ionenkugeln von  $Ba$  und einem  $O^{--}$  der gleichen Strukturebene (010) eine Ursache für eine gewisse Stellungskorrektur erkennen, die interessanterweise dann nur für die eine Aufwuchsstellung Gültigkeit hätte.

Es zeigt sich zugleich, daß auf Grund der besonderen Atomkonfiguration des  $ABX_4(BaSO_4)$ -Strukturtypus beide Stellungen des  $KClO_3$  aus der gleichen Grenzschrift ideal herauszuwachsen vermögen. Nur liegen beider Strukturen nicht genau spiegelbildlich zueinander; erst eine Gleitspiegelungskomponente von  $b_0/2$  parallel [010] verhilft zur Decklage in der Spiegelstellung. Zum Verständnis scheint demnach hier nicht erforderlich, daß verschiedenartige Schichten, nebeneinander und durch molekulare Stufen voneinander getrennt, an der wirkenden Grenzfläche vorhanden sind, so wie es anscheinend für die Spaltfläche (001) des Glimmers als ideal einionig besetzter »Simultanebene« angenommen werden mußte (4).

Die vorgetragene Berichtigung der Molekularkinetik des Wachstums an den Basisflächen von  $KClO_3$  bzw.  $KMnO_4$  hat recht lehrhaft erwiesen, wie vorsichtig doch bei der Deutung zu verfahren ist und wie weit man andererseits bereits rein qualitativ in Feinheiten der Grenzflächenvorgänge auf Grund derer der Struktur einzudringen vermag. Verglichen wir doch früher die Feinstrukturen der Grenzflächenschichten (001) beider Salze und fanden eine bestechende Strukturanalogie, darin die Begründung für das falsche Gesetz erblickend. Aber gerade das Zurückfallen in den Fehler, der bekämpft werden sollte, die statische Deutung der Struktur und Vorgänge an der Wachstumsgrenze, führte irre. Genau besehen, blieben damals auch einige Unstimmigkeiten.

5. Buckley setzte auf Grund seiner makrokristallographischen Studien das Gesetz fest

$$[010]//[010]', [001]//[001]'; (100)//(100)'.$$

Er neigte sogar der Ansicht zu, daß unser zweites Gesetz aus (2)

$$(100)_{CM} // (210)_{Pm} \quad [001]_{CM} \sim // [001]_{Pm}$$

hierunter falle und somit nur nicht ganz richtig gewonnen und formuliert sei. Unsere Darlegungen über den Sinn und die Bedeutung der dynamischen Methode der Untersuchung im Vergleich mit der statischen erlauben demgegenüber gerade den folgenden Schluß:

Die dynamisch begründeten Formulierungen sind richtiger als die nur statisch erfaßten und durch überschlägige makrokristallographische Beobachtungstatsachen gestützten, wodurch eine gewisse Unbestimmtheit darin enthalten bleibt. Ferner sind, je nach der wirkenden Grenzfläche, dementsprechend auch in makrokristallographischer Beschreibung sogar eine Anzahl sehr ähnlicher, doch kristallonomisch genau genommen etwas verschiedener Stellungen (und somit Gesetze) der verwachsenden Strukturen vorhanden. Es ist dies nicht anders als bei »isomorphem« Fortwachsen (abgesehen von kubischen Kristallen), für das schon vor etlichen Jahren A. Johnsen (6) in einer kleinen Zusammenstellung von Gesetzmäßigkeiten auf diese häufig in Ungenauigkeit unbeachtet bleibende Erscheinung aufmerksam machte und hieraus gewisse Folgerungen für die Eigenschaften so zonar gebauter Mischkristalle ableitete.

Führen nun die richtiggestellten experimentellen Befunde insgesamt zu dem Ergebnis, daß die von uns postulierte Natur der entstehenden Mischgebilde dieses Systems als anomaler Mischkristalle nicht aufrecht zu erhalten sei? Dazu ist das Folgende zu sagen:

Alle früher genannten Gründe (in (2), Ziffer 6) bleiben in ihrem Wert aufrecht erhalten und sprechen gegen derartige Zweifel. Ferner zeigen ja die wachstumskinetischen Überlegungen auf struktureller Grundlage gerade auf, wie in Wahrheit nicht ein gewissermaßen einziges, mit den natürlichen Schwankungen bei »Isomorphie« begabtes Verwachsungsgesetz vorliegt. Denn bei den betrachteten Wachstumsebenen (001) und (110) des Chlorats handelt es sich um verschiedene (rationale oder auch nur angenähert rationale) induzierende Elemente [ $uvw$ ] (struktureller Beweisgrund). Auch dürfte gerade die Tatsache einer zwar durchgehenden Keimbildungsmöglichkeit, jedoch nicht tangentiellen Keimwachstumsfähigkeit gegen echte Mischkristallnatur sprechen (wachstumsgenetischer Beweisgrund).

Es liegt bei  $KClO_3 - KMnO_4$  also nur ein kompliziert gelagerter Grenzfall vor. Auf Grund des stark pseudosymmetrischen Baus des einen Teilhabers und der vornehmlichen Ausbildung der wenigen Wachstumsflächen, in deren Sektoren sich das gemischte Material sehr ähnlich echten Mischkristallen verhalten kann, ist erscheinungsmäßig ein Übergangstypus geschaffen; nur an wenigen, aber entscheidenden Tatsachen ist nach den Unterscheidungsmerkmalen eine Zuteilung ermöglicht<sup>1)</sup>.

1) In (2) hatten wir einige Ansichten Buckleys über die Fremdstoffaufnahme in verschiedenen Anwachssektoren eines wachsenden Kristalls kritisiert. Es übrigt sich ein weiteres Eingehen auf die dazu in (1) wiederum erfolgte Stellung-

Es drängt sich eine weitere Folgerung von allgemeiner Bedeutung auf. Wenn ein Wachstum aus gemischter, an beiden Substanzen gesättigter Lösung stattfindet, kann in den anomalen Mischkristallen allein ein gleichzeitiges Auswachsen von Keimen der »Gastkomponente« neben dem Weiterwachsen des Wirtgitters vor sich gehen (4). Unter allen anderen Bedingungen muß deren Verteilung eine molekulardisperse sein, im Bereiche der Sektoren von (001) nun immer nach Art der gekennzeichneten Strukturfäden nach [010]. Können diese Fäden bei Sättigung aber »auswachsen« zu kolloiden bis gar größeren Dimensionen, so ist ein Erfolg wahrscheinlich für eine nur verhältnismäßig geringe Zahl derartiger Fremdstellen in statistischer Verteilung. Dabei wird sich die charakteristische Wachstumstendenz (vgl. in (2)) auswirken, und die Kriställchen der Gastkomponente werden in den Sektoren der Basisflächen des Chlorats als schief eingelagerte Täfelchen nach ihrer Basis drin stecken.

Es ist dies die von K. Spangenberg und A. Neuhaus (7) herausgehobene und von uns (4) eingehender diskutierte Erscheinung. Wir erkennen sie hier als eine aus dem Experiment abgeleitete, doch in einer noch nicht erwogenen, bereits wieder neuen Form, und als ihre Ursache eben die eindimensionale Strukturanalogie und Keiminduktion besonderer Art, nämlich bei »irrationaler« Anwachsung mittels »rationaler« Ionenketten heteropolarer Salzstrukturen.

In weiteren Beiträgen zu dieser Frage soll versucht werden, diese Schlüsse an anderen Beispielen zu belegen. Auch soll die Anwendung auf die naheliegende Frage der irrationalen Verzwillingung aufgezeigt werden.

#### Schrifttum.

1. H. E. Buckley, Z. Kristallogr. **82** (1932) 37.
2. H. Seifert, Z. Kristallogr. **96** (1937) 411.
3. H. E. Buckley, Z. Kristallogr. **97** (1937) 370.
4. H. Seifert, Fortschr. Mineral. **20** (1936) 324 (Teil II); **22** (1937) 185 (Teil III).
5. J. Leonhardt u. R. Tiemeyer, Z. Physik **102** (1936) 781.
6. A. Johnsen, Die Naturwiss. **13** (1925) 529.
7. K. Spangenberg u. A. Neuhaus, Chemie der Erde **5** (1930) 437.

nahme Buckleys, nachdem gerade in (4) im Rahmen einer Gesamtbetrachtung zu Fragen anomaler Mischkristallbildung eine Berücksichtigung auch anderer seiner wechselnden Anschauungen erfolgte. Wir durften uns in (2) auf diejenige Meinung beziehen, die zum besonderen Thema früher (1) von diesem Autor selbst vertreten war, und keine beliebige spätere.

Berlin, im Dezember 1937.

Eingegangen 7. Januar 1938.



# Die Struktur des Kryoliths $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Von St. v. Náray-Szabó und K. Sasvári in Szeged.

Vor einigen Jahren wurde von Menzer<sup>1)</sup> eine Struktur für Kryolith ohne Angabe irgendwelcher experimenteller Belege angegeben. Diese Anordnung führt aber zu sehr unwahrscheinlichen Atomabständen. Es schien uns also wünschenswert, die Struktur dieses wichtigen Minerals neu zu bestimmen.

Zur Untersuchung standen uns vorzügliche durchsichtige Kristalle aus Grönland zur Verfügung, die wir von Herrn Dir. Dr. V. Zsivny aus dem Magyar Nemzeti Múzeum (Ungarisches Nationalmuseum) erhielten, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen. Es wurde ein etwa 2,5 mm langer und 1 mm dicker Kristall angewandt mit guten Flächen (110), (001) und (001).

Kryolith kristallisiert nach J. Krenner<sup>2)</sup> monoklin holoeidrisch mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0,96625 : 1 : 1,38824$$

$$\beta = 90^\circ 11'.$$

Eine Laueaufnahme  $\perp$  (001) zeigt in der Tat monokline Symmetrie.

Von dem erwähnten Kristall haben wir Oszillationsaufnahmen mit  $15^\circ$  Oszillation auf zylindrischen Filmen von 10 cm effektivem Durchmesser um die drei Achsen und um [110] gemacht. Es wurde dabei  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung verwendet und die Reflexionen wurden mit der Bernalschen graphischen Methode beziffert; die Kanten der Elementarzelle ergaben sich zu

$$a = 5,46 \text{ \AA}$$

$$b = 5,61 \text{ \AA} \quad \beta \sim 90^\circ,$$

$$c = 7,80 \text{ \AA}$$

das Achsenverhältnis beträgt also

$$a : b : c = 0,972 : 1 : 1,390$$

in guter Übereinstimmung mit Krenners goniometrischem Achsenverhältnis. Die Zelle enthält 2 Formelgewichte  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , die röntgenographische Dichte ist  $d_{\text{rs}} = 2,900$  ( $d_{\text{Lit}} = 2,95$ ).

Die Aufnahmen um [110] ergaben, daß keine Zentrierung vorliegt. Die gefundenen Reflexionen und ihre geschätzten Intensitäten sind in der Tabelle I zusammengestellt. Man sieht, daß (0k0) fehlt, wenn  $k$  ungerade und (h0l) wenn  $h + l$  ungerade ist. Die Raumgruppe ist also  $C_{2h}^5 - P2_1/n$ .

1) Zbl. Mineral., Geolog., Paläont. 1928, 378.

2) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1877, S. 504.

Tabelle I. Geschätzte und berechnete Intensitäten der Reflexionen des Kryoliths ( $MoK_\alpha$ ).

$hkl$	$\sin \theta$	$\theta^1$	$F_{\text{ber.}}$	$F^2 \theta$ $10^{-3}$	Int. gesch.	$hkl$	$\sin \theta$	$\theta$	$F_{\text{ber.}}$	$F^2 \theta$ $10^{-3}$	Int. gesch.
200	0,131	7,55	+ 53	21,2	12	303	0,241	3,85	- 4	0,06	2
400	263	3,5	+ 40	5,7	6	011	078	12,8	+ 21	5,6	10
600	395	2,0	+ 27	1,5	3	012	111	9,0	- 9	0,7	0
800	526	1,35	+ 11	0,16	1	021	135	7,3	- 7	0,4	0
1000	658	1,05	+ 9	0,1	0,5	013	151	6,4	- 5	0,2	4
020	127	7,7	+ 45	15,6	12	022	156	6,2	- 34	7,2	9
040	254	3,6	+ 30	3,24	5	023	187	5,1	- 18	1,7	4
060	381	2,15	+ 9	0,17	2	014	193	4,95	+ 17	1,4	3
080	507	1,45	+ 4	0,03	0,5	031	196	4,9	- 5	0,1	1
0100	634	1,0	- 1	0	0	032	211	4,5	- 15	1,0	3
002	091	11,0	+ 26	7,4	9	024	222	4,4	+ 49	10,5	15
004	182	5,25	+ 92	44,4	20	033	234	3,9	- 15	0,9	3
006	274	3,3	- 3	0,03	3	015	237	3,9	+ 28	3,0	4
008	366	2,3	+ 22	1,1	3	025	262	3,5	- 9	0,3	1
0010	457	1,7	+ 1	0	0,5	016	281	3,5	- 5	0,1	0
0012	548	1,3	+ 8	0,1	0	111	102	9,6	- 13	1,6	3
110	091	11,0	+ 24	6,4	10	111	102	9,6	+ 15	2,2	4
120	143	6,9	+ 25	4,3	8	112	129	7,6	+ 38	11,0	15
210	146	6,7	- 42	11,8	12	112	129	7,6	+ 39	11,6	15
220	183	5,25	+ 77	31,0	20	121	150	6,4	- 23	3,4	8
130	201	4,7	+ 33	5,1	9	121	150	6,4	+ 9	0,5	6
310	207	4,6	+ 20	1,8	3	211	153	6,35	- 22	3,1	10
230	231	4,0	+ 3	0,04	0,5	211	153	6,35	+ 17	1,8	5
320	235	3,9	- 20	1,6	4	113	165	5,85	+ 42	10,0	10
140	262	3,5	- 25	2,2	8	113	165	5,85	- 22	2,8	4
410	270	3,4	+ 8	0,2	3	122	170	5,65	+ 21	2,5	5
240	286	3,15	+ 31	3,0	6	122	170	5,65	+ 41	9,5	10
101	080	12,6	+ 20	5,0	10	212	172	5,55	- 19	2,0	4
101	080	12,6	+ 13	2,1	7	212	172	5,55	- 20	2,2	4
103	152	6,3	+ 37	8,6	10	221	188	5,1	+ 8	0,3	3
103	152	6,3	- 45	12,7	12	221	188	5,1	- 16	1,3	3
202	160	6,0	- 33	6,5	9	213	200	4,75	- 12	0,7	2
202	160	6,0	- 45	12,2	15	213	200	4,75	- 22	2,3	4
301	203	4,7	- 21	2,1	6	114	204	4,6	+ 25	2,8	7
301	203	4,7	+ 16	1,2	1	114	204	4,6	+ 6	0,16	1
204	225	4,15	+ 66	18,0	15	222	204	4,6	- 5	0,1	1
204	225	4,15	+ 29	3,5	6	222	204	4,6	+ 34	5,3	10
105	238	3,9	+ 25	2,4	4	131	206	4,6	- 29	3,9	7
105	238	3,9	- 20	1,6	3	131	206	4,6	+ 56	14,4	12
303	241	3,85	+ 18	1,2	3	311	212	4,45	- 39	6,8	9
						311	212	4,45	+ 2	0,02	1

1)  $\theta$  = Lorentzfaktor.

Dagegen fand Menzer als Raumgruppe  $C_{2h}^2 - P2_1/m$ , was aber offenbar nicht zutrifft (die von ihm gefundenen Auslöschungen sind in seiner Arbeit nicht angegeben). Bei dieser Gelegenheit weisen wir darauf hin, daß die häufig vorkommende Aufstellung  $P2_1/n$  in den meisten Tabellenwerken nicht angegeben ist, obwohl sie zu wesentlich anderen Punktlagen und daher zu einem anderen Strukturfaktor führt<sup>1)</sup> als die gewöhnlich angeführte Aufstellung der Raumgruppe  $C_{2h}^5$ , d. h.  $P2_1/c$ . Eine solche Transformation ist natürlich von anderer Art als die bloße Vertauschung der Achsen  $a$  und  $c$  usw.

Man kann aus den von Menzer angegebenen Koordinaten berechnen, daß jede Reflexion ( $0kl$ ) mit  $k$  oder  $l =$  ungerade fehlen sollte, sowie jede Reflexion ( $h k 0$ ) mit  $h + k =$  ungerade usw. Doch haben wir solche Reflexionen in zahlreichen Fällen beobachtet, wodurch Menzers Strukturvorschlag hinfällig wird.

Wollen wir für die  $2\text{Al}$ ,  $6\text{Na}$  und  $12\text{F}$ -Ionen in der Zelle Platz finden, so stehen für die  $2\text{Al}$  nur Symmetriezentren zur Verfügung; das Polyeder der umgebenden Anionen muß also auch ein Symmetriezentrum besitzen. Von den  $6\text{Na}$ -Ionen kommen 2 ebenfalls in Symmetriezentren, da es keine anderen zweizähligen Lagen gibt. Man wird die positiven Ionen möglichst weit voneinander plazieren; das erreichen wir durch die Anordnung:  $2\text{Al}$  in  $(a) 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  und  $2\text{Na}$  in  $(c) 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ . Mit den gebräuchlichen Ionenabständen ergibt sich  $\text{Al}-\text{F}$  zu etwa  $1,80 \text{ \AA}$ ,  $\text{Na}-\text{F}$  zu etwa  $2,20 \text{ \AA}$  und  $\text{F}-\text{F}$  zu  $2,60 \text{ \AA}$ . Legt man nun um die Lagen der Aluminium- und der 2 Natriumionen mit den entsprechenden Abständen als Radien Kugeln, so werden deren Schnittlinien die geometrischen Plätze für die Fluorionen sein. Wegen der sehr dichten Packung kann man geometrisch die wahrscheinlichen Lagen der Fluorionen und der noch übrigen  $4\text{Na}$ -Ionen bestimmen und durch Intensitätsberechnungen kontrollieren. Dieses Verfahren bietet insofern Schwierigkeiten, als die Streuvermögen der Kationen und Anionen nicht sehr verschieden sind; daher ist das Streuvermögen der  $12$  Fluorionen überwiegend. Berechnung für zahlreiche Koordinatenwerte innerhalb der engen geometrischen Möglichkeiten ergab beste Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten (wobei die Atomfaktoren von Bragg und West<sup>2)</sup> benutzt wurden) für die folgenden Koordinaten:

$2\text{Al}$ $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$	$4\text{F}$ $0,065, 0,06, 0,22$ usw.
$2\text{Na}$ $00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0;$	$4\text{F}$ $-0,29, 0,16, 0,03$ usw.
$4\text{Na}$ $0,50, -0,055, 0,24$ usw.	$4\text{F}$ $0,15, 0,28, -0,06$ usw.

1) Siehe K. Sasvári, Z. Kristallogr. 99 (1938) 9.

2) Z. Kristallogr. 69 (1923) 118.



Diese Struktur enthält etwas deformierte  $AlF_6$ -Oktaeder und  $Na$ -Ionen. Die Abstände  $Al-F$  ergeben sich zu 1,79, 1,82 und 1,83 Å. Im kubischen Kryolithionit mit Granatstruktur ist der Abstand  $Al-F$  1,80 Å<sup>1)</sup>. Innerhalb der Oktaeder sind die  $F-F$ -Abstände 2,505 bis 2,62 Å. — Die 2 Natriumionen in den Symmetriezentren werden von 6  $F$ -Ionen mit fast regulär-oktaedrischer Anordnung umgeben; die Ab-

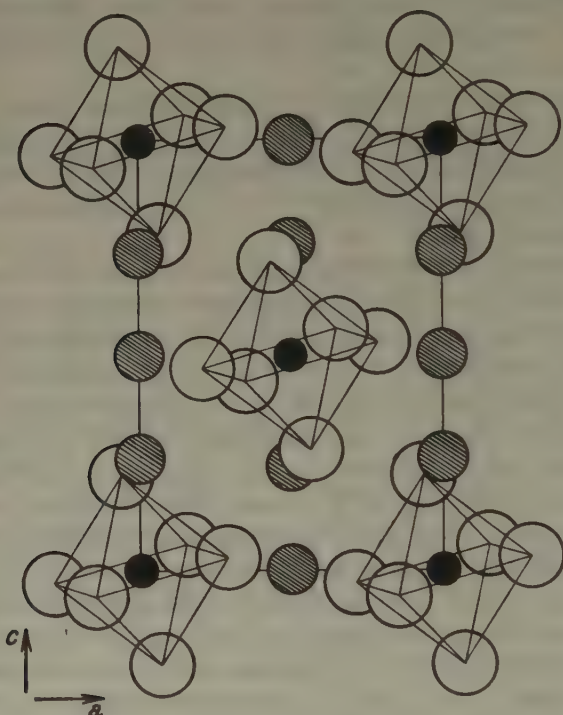


Fig. 1. Projektion der Struktur des Kryoliths auf (010). Schwarze Kreise:  $Al$ , schraffierte Kreise:  $Na$ , leere Kreise:  $O$ .

stände  $Na-F$  betragen 2,233 bis 2,32 Å. Die 4 Natriumionen in allgemeiner Lage werden durch 6 Fluorionen unregelmäßig umgeben, die Abstände  $Na-F$  liegen hier zwischen 2,24 und 2,68 Å. Die Projektion der Struktur auf (010) zeigt Fig. 1; die Höhen der Ionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die  $AlF_6$ -Oktaeder sind deutlich sichtbar.

Es gibt keine ausgezeichnete Spaltbarkeit beim Kryolith, der Bruch ist uneben. Die Struktur läßt in der Tat keine bevorzugte Spaltrichtung zu.

1) Menzer, Z. Kristallogr. (A) 75 (1930) 265.

Unsere Arbeit wurde von der Széchenyi-Gesellschaft und von dem Rockefeller-Fonds unterstützt, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

### Zusammenfassung.

Kryolith kristallisiert monoklin mit den Kantenlängen  $a = 5,46 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,61 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 11'$ . Die Raumgruppe ist  $C_{2h}^6 - P2_1/n$ ,  $Z = 2$ . Die Struktur besteht aus  $AlF_6$ -Oktaedern und  $Na$ -Ionen, die Koordinaten siehe oben. Die Bestimmung der Raumgruppe durch Menzer und sein Strukturvorschlag sind unzutreffend.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen 31. Dezember 1937.

---

# The Crystal Structure of Caesium Chromate $Cs_2CrO_4$ .

J. J. Miller, University of Texas, Austin, Texas.

## 1. Introduction.

According to the crystallographic data recorded by Groth<sup>1</sup>), caesium chromate is rhombic bipyramidal and has axial ratios  $a:b:c$  of .5640:1:.7577. The specific gravity is given by Chemical Rubber Co.<sup>2</sup>) as 4.237. In a publication by Zachariasen<sup>3</sup>) caesium chromate is listed in a group of crystals isomorphous with potassium chromate which was found to belong to the space group  $V_h^{16} \dots Pmcn$ .

The purpose of this investigation is to determine the complete crystal structure of caesium chromate,  $Cs_2CrO_4$ .

## 2. Experimental Methods.

The crystals used in this experiment were grown from an aqueous solution which was allowed to evaporate very slowly at constant temperature under a bell jar.

The data used were taken from Laue and oscillation reflection photographs. The oscillations were between zero and thirty degrees. Calcite was used in making the comparison reflection photographs for the determination of the dimensions of the unit cell. Reflecting planes were identified from gnomonic projections of the Laue photographs and from reciprocal lattice projections of the oscillation reflection photographs. In making the reciprocal lattice projections, the ruler and chart method devised by La Coste<sup>4</sup>) was used. The Laue photographs were of use principally in identifying reflecting planes while the reflection photographs were used in comparing observed and calculated intensities.

## 3. The Unit Cell and Space Group.

From the comparison photographs the dimensions of the unit cell, which contains four molecules of  $Cs_2CrO_4$ , were found to be:

$$a_0 = 6.226 \text{ \AA}, \quad b_0 = 11.135 \text{ \AA}, \quad c_0 = 8.363 \text{ \AA}.$$

The density, calculated from these dimensions, is 4.345. The axial ratios

1) Groth, P., *Chemische Krystallogr.* Leipzig 1908.

2) Chemical Rubber Co., *Handbook of Chemistry and Physics*, 1936.

3) W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* 80 (1931) 164.

4) L. J. B. La Coste, *R. S. I.* 8 (1932) 356.



are .5591 : 1 : .7510. These are in fair agreement with the previously recorded crystallographic data.

The following sets of reflections were found to be absent:  $h0l$  if  $l$  is odd and  $hk0$  if  $h+k$  is odd. The space group requiring these and no other absences is  $V_h^{10} \dots Pmen$ .

#### 4. Determination of Parameters.

The relatively large intensities of the  $h00$  reflections together with the uniformity with which they decrease as  $h$  increases indicate a reflection plane perpendicular to the  $a$ -axis. Since the four chromium atoms must be in a set of special positions, this suggests that the larger caesium atoms should lie in similar special positions with the same parameter along the  $x$ -direction.

Approximate parameters for the caesium atoms were obtained from a study of the most intense Laue reflections corresponding to large values of  $\sin \theta/\lambda$ , where the reflecting power of caesium is far greater than that of chromium and oxygen. These atoms were found to lie in two sets of special positions  $\pm (\frac{1}{4}, u, v) \pm (\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - u, v + \frac{1}{2})$  with the following approximate values:  $u_1 = 30^\circ$ ,  $v_1 = 120^\circ$ ,  $u_2 = -110^\circ$  and  $v_2 = 180^\circ$ . Table I shows the intensities of these reflections due to caesium alone calculated from the above parameters. The observed intensities were about equal. Since both the oxygen and chromium are neglected, these parameters are to be taken as approximate values only.

Table I. Structure Factor Values for Caesium.

$hkl$	$F$	$hkl$	$F$
1 14 3	1.81 $F_{Cs}$	5 9 2	1.50 $F_{Cs}$
3 14 3	1.81 $F_{Cs}$	6 11 3	1.51 $F_{Cs}$
4 11 3	1.51 $F_{Cs}$	7 3 0	1.50 $F_{Cs}$
5 4 9	1.81 $F_{Cs}$	7 4 3	1.81 $F_{Cs}$

In the determination of the crystal structure of potassium chromate by Zachariasen<sup>1)</sup> and of anhydrous sodium chromate by the author<sup>2)</sup> it was found that each chromium atom was surrounded tetrahedrally by four oxygen atoms at an average distance of 1.6 Å. In these two crystals the oxygen atoms contribute relatively more to the reflections than they do in the case of caesium chromate since the caesium atoms have very much more scattering power than those of potassium or sodium. It was assumed that similar tetrahedra exist in the case of caesium chromate.

1) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. 80 (1931) 164.

2) J. J. Miller, Z. Kristallogr. 94 (1936) 131.

The final agreement between calculated and observed intensities seems to justify the assumption.

The chromium atoms, centers of the tetrahedra, were placed in the only available set of positions that would allow proper separation of the atoms in the unit cell. This was the special set  $\pm(\frac{1}{4}, u, v) \pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-u, v+\frac{1}{2})$  with  $u$  near  $30^\circ$  and  $v$  near  $-90^\circ$ . The final arrangement of these tetrahedra that gave the best results placed two groups of oxygen

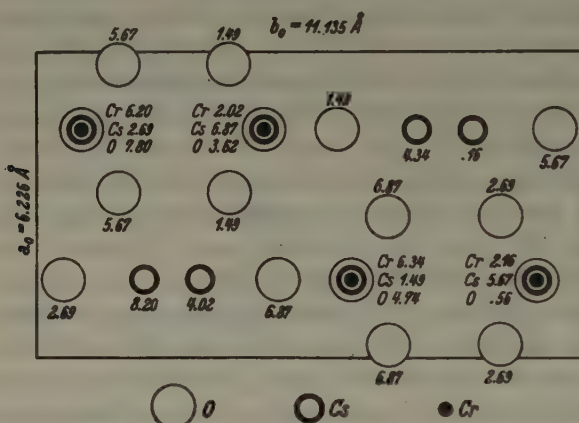


Fig. 1. Projection on the  $c$ -face ( $c_0 = 8.363 \text{ \AA}$ ). Numbers indicate  $z$  parameters in Ångström units.

atoms in the special positions  $\pm(\frac{1}{4}, u, v) \pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}-u, v+\frac{1}{2})$  with  $u_1 = 30^\circ$ ,  $v_1 = -24^\circ$ ,  $u_2 = -19^\circ$ ,  $v_2 = -116^\circ$ , and one group in the general positions  $\pm(x, y, z) \pm(\frac{1}{2}-x, y, z) \pm(x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}) \pm(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2})$  with  $x = 14^\circ$ ,  $y = 54^\circ$ , and  $z = -116^\circ$ .

Table II shows the parameters that gave the best agreement between observed and calculated intensities. Tables III, IV and V show the calculated and observed intensities. Fig. 1 shows the projection of the structure on the  $c$ -face.

Table II. Parameters (in degrees).

Atom	$x$	$y$	$z$
$Cs_1$	90	30	116
$Cs_2$	90	-108	-173
$Cr$	90	30	-93
$O_1$	90	30	-24
$O_2$	90	-19	-116
$O_3$	14	54	-116

Table III. Calculated Intensities for ( $h k 0$ ) Zone.

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated <sup>1)</sup> Intensity	Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated Intensity
020	.064	nil	.1	2120	.398	w -	6.7
040	.127	s -	96	310	.174	w -	18
060	.191	s -	134	330	.196	s	440
080	.255	m +	163	370	.282	m +	105
0100	.319	m +	93	3110	.391	w +	62
0120	.382	w -	9.6	400	.228	s +	605
130	.112	vs	1280	440	.262	w	14
150	.169	w +	54	480	.342	m -	82
170	.231	s -	145	4100	.393	m -	64
190	.293	w -	11	530	.301	s -	185
1110	.356	m -	85	550	.327	w -	11
1130	.418	w +	35	600	.343	s -	205
200	.114	vs	1760	640	.366	w -	4.1
260	.223	m +	155	660	.392	w	34
280	.280	m +	145	730	.411	m	78
2100	.339	m +	106	800	.457	m	95

Table IV. Calculated Intensities for ( $0 k l$ ) Zone.

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated Intensity	Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated Intensity
002	.085	w -	18	032	.128	m +	130
004	.170	m +	137	033	.159	m +	140
006	.255	m +	140	034	.195	m +	139
008	.340	nil	1	035	.233	w +	28
012	.091	m	76	036	.271	nil	.1
013	.131	s	523	037	.312	w	12
016	.257	w	55	038	.353	nil	.5
018	.341	w	39	039	.394	w -	4.3
019	.384	w	15	0310	.435	w	56
020	.084	nil	.1	040	.128	s -	96
021	.077	w -	14	041	.135	m	124
022	.106	s	540	042	.153	m +	138
024	.181	m -	59	043	.180	w -	18
025	.222	m +	139	045	.248	w +	17
026	.263	w	8	046	.285	vw	1
027	.304	w -	17	047	.323	m +	155
028	.346	w -	19	048	.363	w -	8
029	.388	w	32	051	.165	s -	280
0210	.429	w -	2.3	052	.181	w +	58
0211	.471	w -	4	053	.204	nil	0
031	.104	s -	182	055	.266	m	160

1) Calculated intensity =  $(1 + \cos^2 2\theta) F^2 / \sin 2\theta$ .



Table IV. (Continued).

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated Intensity	Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated Intensity
056	.301	vw	2.7	084	.306	w +	27
057	.337	m -	14	085	.331	m -	49
060	.191	s -	134	092	.299	m -	56
061	.196	nil	.4	094	.333	w	8
062	.209	s -	140	095	.357	w -	3.3
063	.230	w -	12	0100	.319	m +	93
064	.256	vw	1.2	0102	.330	w	13
071	.227	w	9	0104	.362	w +	28
072	.239	w	5.3	0105	.383	w	20
073	.257	m +	173	0113	.374	w +	33
074	.280	w +	26	0120	.382	w	9.6
080	.255	m +	163	0122	.392	w +	73
081	.258	w -	3	0131	.417	w +	29
082	.269	w	5.6	0151	.481	w -	12
083	.287	nil	.4				

Table V. Calculated Intensities for (*h*0*l*) Zone.

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated Intensity	Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Calculated Intensity
002	.085	w -	18	302	.191	w +	45
004	.170	m +	137	400	.228	s +	605
006	.255	m +	140	404	.285	w	49
008	.340	nil	1	406	.342	w +	63
102	.102	w +	74	502	.298	w +	8
104	.179	m	175	504	.332	w	48
106	.262	w -	9.6	600	.342	s -	205
1010	.428	w +	57	602	.353	vw	.4
200	.114	vs	1760	604	.382	w	25
202	.142	vw	2	702	.408	w	7.4
204	.205	m -	98	704	.434	w	35
206	.279	m	85				

### 5. Comparison with Previous Results.

It is quite obvious that caesium chromate is isomorphous with potassium chromate, caesium sulphate, and potassium sulphate. All belong to the same space group and have essentially the same structure. Table VI shows the parameters for the four crystals. The caesium sulphate parameters are from Taylor and Boyer<sup>1)</sup>, the potassium sulphate from Ogg and Hopwood<sup>2)</sup>, and the potassium chromate from Zachariasen<sup>3)</sup>.

1) Taylor and Boyer, *Manchester Memoirs* 72 (1928) 125.

2) Ogg and Hopwood, *Philos. Mag.* (7) 5 (1928) 354.

3) W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* 80 (1931) 164.

As in the case potassium chromate, each chromium atom is surrounded tetrahedrally by four oxygen atoms at an average distance of 1.6 Å. Each  $Cs_1$  atom is surrounded by ten oxygens at an average distance of 3.27 Å. Each  $Cs_2$  atom is surrounded by nine oxygen atoms at an average distance of 3.18 Å. These  $Cs$ - $O$  distances are very close to the corresponding distances in caesium sulphate.

Table VI. Comparison of Parameter Values.

$Cs_2SO_4$ (Taylor and Boyer)				$K_2CrO_4$ (Zachariasen)			
$Cs_1$	90	23	115	$K_1$	90	30	128
$Cs_2$	90	-98	-170	$K_2$	90	-110	180
$S$	90	28	-86	$Cr$	90	30	-83
$O_1$	90	28	-21	$O_1$	90	30	-7
$O_2$	90	-19	-108	$O_2$	90	-22	-108
$O_3$	14	51	-108	$O_3$	10	56	-108
$K_2SO_4$ (Ogg and Hopwood)				$Cs_2CrO_4$			
$K_1$	90	30	115	$Cs_1$	90		116
$K_2$	90	-115	180	$Cs_2$	90	-108	-173
$S$	90	30	-90	$Cr$	90	30	-93
$O_1$	90	30	-17	$O_1$	90	30	-24
$O_2$	90	-21	-115	$O_2$	90	-19	-116
$O_3$	13	55	-115	$O_3$	14	54	-116

## 6. Summary of the Structure.

Caesium chromate belongs to the space group  $V_h^{16} \dots Pmen$ . The unit cell, containing four molecules of  $Cs_2CrO_4$ , has the dimensions:

$$a_0 = 6.226 \text{ Å} \quad b_0 = 11.135 \text{ Å} \quad c_0 = 8.363 \text{ Å}.$$

The density is 4.345.

The four chromium atoms are in the special positions  $\pm(\frac{1}{4}, u, v) \pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - u, v + \frac{1}{2})$  with  $u = 30^\circ$  and  $v = -93^\circ$ . The eight caesium atoms are in two sets of similar special positions with  $u_1 = 30^\circ$ ,  $v_1 = 116^\circ$ ,  $u_2 = -108^\circ$ , and  $v_2 = -173^\circ$ . The sixteen oxygen atoms occupy two sets of such special positions with  $u_1 = 30^\circ$ ,  $v_1 = -24^\circ$ ,  $u_2 = -19^\circ$ ,  $v_2 = -116^\circ$ , and one set of general positions  $\pm(x, y, z) \pm(\frac{1}{2} - x, y, z) \pm(x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}) \pm(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$  with  $x = 14^\circ$ ,  $y = 54^\circ$ , and  $z = -116^\circ$ .

Crystal Structure Laboratory, Department of Physics, University of Texas, Austin, Texas.

Received 24 December 1937.

# Über die Struktur des Durangit $NaAlF[AsO_4]$ .

Von P. Kokkoros, Athen (z. Z. Tübingen).

## 1. Einleitung.

Die nunmehr schon oft beobachtete Verwandtschaft im Gitterbau zwischen Silikaten und Arsenaten bzw. Phosphaten macht die Strukturbestimmung von Arsenaten und Phosphaten unbekannten Aufbaues interessant, da dabei unter Umständen neue Fälle von Bauähnlichkeiten zwischen Verbindungen dieser Gruppen festgestellt werden können. Besonders in solchen Fällen, wo kristallographische oder kristallchemische Analogien eine Strukturanalogie vermuten lassen, hat eine vollständige Strukturbestimmung zunächst vom kristallchemischen Standpunkt aus ein Interesse. Ferner kann, wenn ein zu einem bekannten ähnlicher Strukturtypus vorliegt, wobei die strukturell entsprechenden Bausteine verschiedene Streuvermögen besitzen, die Richtigkeit dieses Strukturtypus nochmals auf Grund von neuen experimentellen Daten bestätigt werden.

Die Kristallstruktur von Titanit wurde von W. H. Zachariasen<sup>1)</sup> bestimmt. Das Mineral Durangit ( $NaAlF[AsO_4]$ ) weist eine dem Titanit ( $CaTiO[SiO_4]$ ) und dem Tilasit ( $CaMgF[AsO_4]$ ) entsprechende Summenformel auf; die beiden letzteren Mineralien gehören nach H. Strunz<sup>2)</sup> zum selben Strukturtypus. Weiter bestehen kristallographische Ähnlichkeiten zwischen Titanit und Durangit im Achsenverhältnis und im pseudo-hexagonalen Charakter der *b*-Achse beider Mineralien. Diese Ähnlichkeiten führen zu der Vermutung, daß Durangit zum Strukturtypus von Titanit gehört. Um diese Frage zu klären, wurde die Strukturbestimmung von Durangit vorgenommen. Vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse dieser Untersuchung.

Der Durangit kristallisiert monoklin-holoedrisch. Nach den kristallographischen Messungen von Des Cloizeaux<sup>3)</sup> ist  $a : b : c = 0,77158 : 1 : 0,82449$  und  $\beta = 115^\circ 13'$ . Im folgenden wird zunächst diese Achsenaufstellung nach Des Cloizeaux angewendet werden.

## 2. Dimensionen der Elementarzelle und Raumgruppe.

Das Untersuchungsmaterial stammt aus dem Vorkommen von Durango in Mexiko. Eine Anzahl von mehrere Zentimeter großen Kri-

1) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **73** (1930) 7.

2) H. Strunz, Z. Kristallogr. **96** (1937) 7.

3) Ann. Chim. Physique IV (1875) 401.



stallen wurden von der Firma Krantz (Bonn) besorgt<sup>1)</sup>. Die meisten Kristalle waren durch die Kristallformen  $\{110\}$  und  $\{111\}$  begrenzt, bei einigen waren noch Flächen  $(010)$ ,  $(100)$  und  $(111)$  vorhanden. Da diese Kristalle wegen ihrer Größe (3–6 mm Durchmesser) zur Herstellung von Drehkristallaufnahmen nicht geeignet waren, wurden davon prismatische Stücke etwa 1 mm dick und 3 mm lang parallel zu den Kanten  $[001]$  und  $[101]$  und zu der Richtung  $[010]$  abgeschnitten. Die Justierung nach diesen Richtungen wurde röntgenographisch durch Versuchsaufnahmen erreicht. Es wurden davon Drehkristallaufnahmen und Weißenberg-aufnahmen der Äquatorlinie unter Anwendung von  $\text{Cu-K}$ -Strahlung erhalten. An Hand dieser Diagramme sind folgende kristallometrische Daten ermittelt worden:

$a = 6,53 \pm 0,01 \text{ \AA}$     $b = 8,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$     $c = 7,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$     $\beta = 115^\circ$ ,  
woraus das Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,7716 : 1 : 0,8273$  in guter Übereinstimmung mit den von Des Cloizeaux kristallographisch ermittelten Werten folgt.

Bei der Berechnung der Anzahl  $Z$  der Moleküle im Elementarkörper wurde, gemäß den in der Literatur angegebenen Analysen von Durangit<sup>2)</sup>, annäherungsweise etwa  $\frac{1}{5}$  des  $\text{Al}$  als durch  $\text{Fe}$  ersetzt betrachtet. So findet man auf Grund eines Dichtewertes von 4,0  $Z = 4,03 \sim 4$ .

Es sind folgende Reflexe beobachtet worden:

$hkl$  nur mit  $h + k = 2n$   
 $h0l$  nur mit  $h = 2n$  und  $l = 2n$   
 $0k0$  nur mit  $k = 2n$ .

Tabelle I.

Zähligkeit	Eigen- symm.	Lage	Koordinaten
4	$C_4$	(a)	$000; 00\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		(b)	$0\frac{1}{2}0; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}00$
		(c)	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
		(d)	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
	$C_2$	(e)	$0y\frac{1}{2}; 0\bar{y}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$
	$C_1$	(f)	$xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; x\bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y,$ $\frac{1}{2} + z$

1) An dieser Stelle ist auch Herrn Prof. Ramdohr für seine Bereitwilligkeit, aus den Sammlungen des Berliner Mineralogischen Museums Durangitkristalle zur Verfügung zu stellen, sehr zu danken.

2) Hintze, Handbuch der Mineralogie I 4, 634.

Nach diesen Auswahlregeln liegt die Raumgruppe  $C_{2h}^6$  vor. In der normierten Aufstellung dieser Raumgruppe gehen die Gleitspiegelebenen // 010 mit der Gleitkomponente  $c/2$  durch  $b=0$  bzw.  $\frac{1}{2}$ , diejenige mit den Gleitkomponenten  $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$  durch  $b=\frac{1}{2}$  bzw.  $\frac{3}{2}$ . Durch  $a=0$  bzw.  $\frac{1}{2}$  gehen zweizählige Achsen // zu [010] in  $z=\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{3}{4}$ .

Die zu dieser Raumgruppe gehörenden Punktlagen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die allgemeine Formel des Strukturfaktors ist:

$$\begin{aligned} F_1 &= 8 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky \text{ für } l = 2n \\ F_2 &= -8 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \text{ für } l = 2n + 1. \end{aligned}$$

### 3. Strukturbestimmung.

Die Elementarzelle enthält 4 Einheiten  $NaAlF[AsO_4]$ ; es sind also 4 Na, 4 Al, 4 F, 4 As und 16 O-Atome im Elementarkörper zu verteilen. Wegen der tetraedrischen Gestalt der  $AsO_4$ -Gruppe ist eine 4 zählige Lage für die As-Atome nur auf den Digyren möglich. Abgesehen von den O-Atomen, welche in allgemeiner Lage liegen, können die anderen Atome entweder in Symmetriezentren (Punktlagen a—d der Tabelle I) oder auf den Digyren (Punktlage e) liegen. Es wäre zunächst die Lage der As-Atome auf den Digyren zu bestimmen (1 Freiheitsgrad); damit würde aus den Dimensionen des  $AsO_4$ -Tetraeders, welche aus mehreren Strukturbestimmungen bekannt sind<sup>1)</sup>, eine vorläufige Lage der O-Atome festgelegt werden können. Es wurde vorgezogen, unabhängig von jeder Annahme über die Struktur von Durangit direkt die röntgenographischen Daten zu benutzen. Die Tatsache, daß bei diesem Mineral die am stärksten streuenden Atome die As-Atome sind und beträchtlich in dieser Hinsicht die anderen Atome übertreffen, machte es möglich, eine Patterson-Synthese zu versuchen, um die Lage der As-Atome festzustellen. Wenn man eine Projektion der Symmetrieelemente der betreffenden Raumgruppe auf (001) betrachtet, wird sich aus einem As-Atom auf der 2zähligen Achse (Oy) mit einer Koordinate  $y_A$ , wegen der Gleitspiegelebene in  $y=\frac{1}{2}$  in der Projektion ein As-Atom in der Lage  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y_A$  ergeben. Der Vektor zwischen beiden Atomen sollte auf der entsprechenden Projektion der  $F_{hko}^2$ -Serien ein Maximum mit den Koordinaten  $x=\frac{1}{2}, y=\frac{1}{2} - 2y_A$  bringen. Da es sich nur um die Lage dieses starken Maximums handelte, konnte man eine solche Projektion an Hand von relativen  $F_{hko}^2$ -Werten durchführen, welche aus den Schwärzungen der entsprechenden Reflexe eines Weissenberg-Diagrammes erhalten wurden. Die Schwärzungen, und aus diesen die

1) F. Machatschki, Z. Kristallogr. 90 (1935) 44; 94 (1936) 230.

Intensitäten, wurden nach dem in einer früheren Arbeit geschilderten Vorgang ermittelt<sup>1)</sup>. Das Ergebnis dieser Projektion ist in Fig. 1 dargestellt. Das starke Maximum, das zu erwarten war, liegt in  $2\pi x = 180^\circ$ ,  $2\pi y = 56^\circ$ , was auf eine  $y$ -Koordinate des  $\text{As}$ -Atomes von  $62^\circ$  schließen läßt. [Da über die  $z$ -Koordinate bei dieser Projektion nichts angegeben wird, kann die ermittelte Koordinate ( $56^\circ$ ) entweder dem  $y$  oder dem  $\frac{1}{2} - y$  der Punktlage (e) in Tabelle I entsprechen.] Das Vorhandensein von negativen Werten in bestimmten Teilen dieser Projektion (gestrichelt

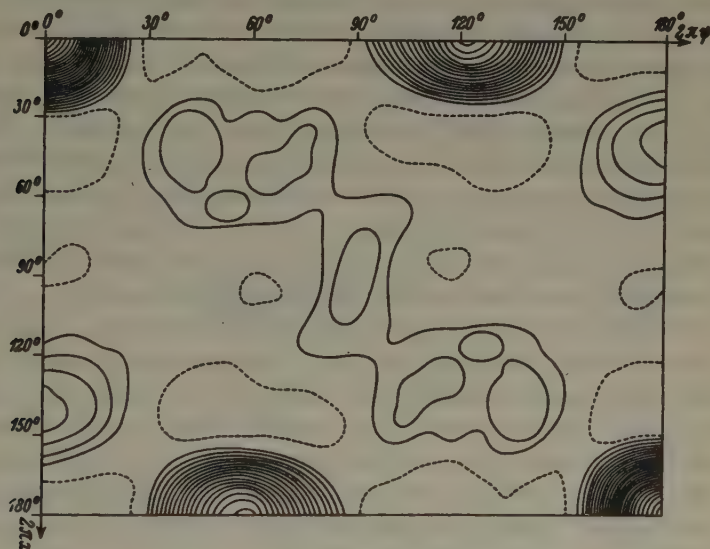


Fig. 1. Patterson-Synthese in der Projektion auf (001).

abgegrenzte Flächen in Fig. 1) ist teils auf die beschränkte Anzahl der zur Verfügung stehenden  $F_{hko}^2$ -Werte, teils auf die Anwendung eines zu kleinen relativen  $F_{000}^2$ -Wertes zurückzuführen. Aus dieser Projektion sind auch weitere Schlüsse zu ziehen. Würden die auf den Klinogleitspiegelebenen liegenden Symmetriezentren [Punktlagen (c) und (d) der Tabelle I] besetzt sein, dann sollte in Fig. 1 ein Maximum, wenn auch mit niedrigerem Werte, in  $2\pi x = 180^\circ$ ,  $2\pi y = 90^\circ$  vorhanden sein; dieses fehlt aber. Würden die übrigen Symmetriezentren (a) und (b) beide gleichzeitig besetzt sein, dann sollte in Fig. 1 ein Maximum in  $2\pi x = 180^\circ$ ,  $2\pi y = 90^\circ$  vorhanden sein; statt dessen kommen an dieser Stelle negative Werte vor. Daraus kann man folgende Schlüsse für die Lage der  $\text{Al}$ - bzw.  $\text{Na}$ - und

1) P. Kokkoros, Z. Kristallogr. **96** (1937) 422.



*F*-Atome ziehen: Die Punktlagen (c) und (d) sind nicht besetzt. Die Punktlagen (a) und (b) können nicht beide besetzt sein. An Hand dieser Daten kann man eine Projektion des Gitters von Durangit auf (001) // [001] versuchen. Legen wir das Zentrum eines *As*-Atomes auf einer Digyre in  $2\pi y = 62^\circ$ . Das *AsO*<sub>4</sub>-Tetraeder liegt so, daß eine seiner 2zähligen Achsen mit der Digyre zusammenfällt. Nach den Dimensionen des *AsO*<sub>4</sub>-Tetraeders im Verhältnis zu der *b*-Achse von Durangit sollten die zwei dem Ursprung zunächst liegenden *O*-Atome (im folgenden mit *O*<sub>A</sub> bezeichnet) eine Koordinate  $2\pi y \sim 20^\circ$ , die zwei übrigen nach der anderen Seite des *As*-Atomes (mit *O*<sub>B</sub> bezeichnet) eine Koordinate  $2\pi y \sim 105^\circ$  haben. Auf diese Digyre sind zwei Symmetriezentren projiziert in  $2\pi y = 0^\circ$  und  $2\pi y = 180^\circ$ . Das erste soll unbesetzt sein, sonst hätte ein Atom in  $2\pi y = 0^\circ$  im Zusammenhang mit dem *As*-Atom in  $2\pi y = 62^\circ$  auf der Patterson-Projektion (Fig. 1) ein Maximum in  $2\pi x = 0$ ,  $2\pi y = 62^\circ$  erzeugt; statt dessen treten dort negative Werte auf. Dagegen ist ein Atom in  $2\pi y = 180^\circ$  nicht auszuschließen. Es würde mit dem *As*-Atom ein Maximum auf der Digyre in  $2\pi y = 118^\circ$  erzeugen, was von dem Maximum des *As-As*-Vektors verdeckt würde. Eine solche Annahme wird nun tatsächlich durch die Ausbreitung dieses Maximums gestützt. So ist von den vier 4zähligen Punktlagen in den Symmetriezentren allein diese besetzt. Zwischen den Kationen *Na*<sup>+</sup> und *Al*<sup>3+</sup>, von denen diese Lage besetzt werden könnte (wegen der zu großen Nähe von *O*<sup>-2</sup>-Anionen kommt das *F*<sup>-1</sup>-Anion nicht in Frage), ist aus räumlichen Gründen nur das *Al*-Atom dazu geeignet. Für die *Na*<sup>+</sup>- und *F*<sup>-</sup>-Ionen bleiben dann nur die 4zähligen Lagen auf den Digyren übrig. Setzt man die *F*<sup>-</sup>-Anionen auf der Projektion in die Nähe der *Al*<sup>3+</sup>-Kationen, so findet man leicht durch Drehung des *AsO*<sub>4</sub>-Tetraeders um die 2zählige Achse eine Stelle, wo jedes *Al* (in  $z = 0$  bzw.  $\frac{1}{2}$ ) von 6 Anionen in der Form eines verzerrten Oktaeders umgeben ist, nämlich von 4 *O*<sup>-2</sup> und 2 zentrosymmetrisch liegenden *F*<sup>-</sup>-Anionen in  $z = \frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{3}{4}$ . Nun bleibt auf den Digyren eine Lage für das *Na*<sup>+</sup>-Kation, in der es von 6 *O*<sup>-2</sup> und einem *F*<sup>-1</sup> umgeben ist. Diese auf direktem Wege aus den röntgenographischen Daten abgeleitete

Tabelle II. Vorläufige Atomlagen.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Symmetrie
<i>As</i>	0	$y_{As} (\sim 62^\circ)$	$\frac{1}{2}$	<i>C</i> <sub>2</sub>
<i>Al</i>	0	$\frac{1}{2}$	0	<i>C</i> <sub>2</sub>
<i>Na</i>	0	$y_{Na}$	$\frac{1}{2}$	<i>C</i> <sub>2</sub>
<i>F</i>	0	$y_F$	$\frac{1}{2}$	<i>C</i> <sub>2</sub>
<i>O</i> <sub>A</sub>	$x_A$	$y_A$	$z_A$	<i>C</i> <sub>1</sub>
<i>O</i> <sub>B</sub>	$x_B$	$y_B$	$z_B$	<i>C</i> <sub>1</sub>

Atomverteilung muß also die Strukturverhältnisse beim Durangit grundsätzlich wiedergeben. Die in vorstehender Tabelle II angegebenen vorläufigen Atomlagen entsprechen Atomen, die in einer Viertelmasche der Projektion liegen, aus der sich durch die Symmetrieoperationen der Raumgruppe die Anordnung in der ganzen Zelle ergibt. Die zugehörigen Koordinaten entsprechen daher nicht denen in der Tabelle I.

#### 4. Parameterbestimmung.

Nach Tabelle II sind im ganzen 9 Parameter zu bestimmen. Es wurde zuerst versucht, die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten der Atome in einer Projektion auf (001) // zu  $[001]$  zu ermitteln. An Hand der oben angegebenen Daten über die wahrscheinliche Lage des  $\text{AsO}_4$ -Tetraeders und der übrigen Atome wurde versucht, durch Verstellung ihrer Lage innerhalb bestimmter Grenzen eine Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten  $F_{hko}$ -Werten zu erreichen. Nachdem die Bedingung annäherungsweise

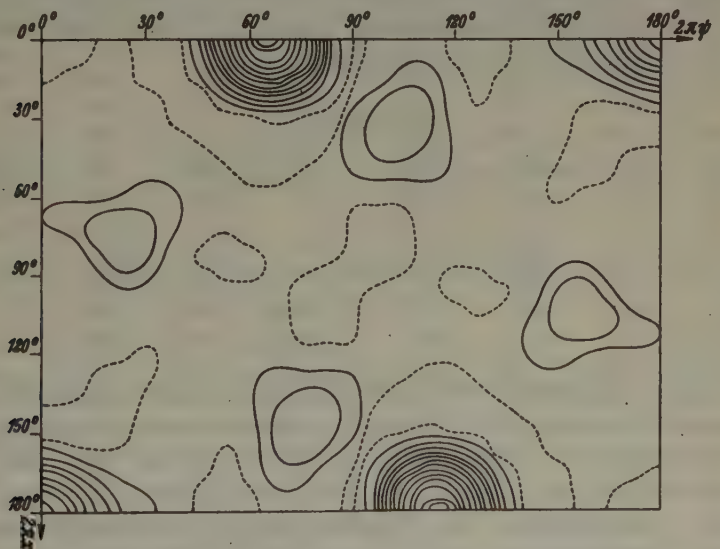


Fig. 2. Fourier-Synthese der Elektronendichte in der Projektion auf (001).

erfüllt war, wurden die Vorzeichen der berechneten  $F_{hko}$ -Werte benutzt und an Hand der beobachteten  $F_{hko}$ -Werte eine zweidimensionale Fourier-Synthese der Projektion der Elektronendichte auf (001) parallel zu  $[001]$  durchgeführt. Diese Projektion wird durch Fig. 2 dargestellt. Das As-Atom ist dort durch ein starkes Relief gekennzeichnet, dessen Gipfel in  $2\pi x = 0$ ,  $2\pi y = 65^\circ$  liegt. Die Lage der Na-Atome wird von

der Projektion der *As*-Atome verdeckt. Dasselbe gilt für die Lage der *F*-Atome, die in der Projektion wieder sehr nahe bei den *Al*-Atomen liegen. Ihre Anwesenheit wird nur in einer Verlängerung des Reliefs der *Al*-Atome nach der Richtung der *b*-Achse ausgeprägt. Die Lagen der *O<sub>A</sub>*- und *O<sub>B</sub>*-Atome sind deutlich abgebildet, man erhält daraus als Koordinaten:

$$x_A = 75^\circ, \quad y_A = 24^\circ, \quad x_B = 33^\circ, \quad y_B = 104^\circ.$$

Auf Grund dieser Koordinaten wurden durch einige »trial and error«-Versuche<sup>1)</sup> über die Lage der *Na*- und *F*-Atome, die aus der Fourier-Projektion nur ungenau zu entnehmen war, die endgültigen *x*- und *y*-Koordinaten aller Atome ermittelt. Um die noch unbekannten *z*-Koordinaten der *O<sub>A</sub>*- und *O<sub>B</sub>*-Atome zu bestimmen, wurden aus den Reflexen einer Weissenbergaufnahme der Äquatorlinie eines um [101] gedrehten Kristallschnittes die entsprechenden  $F_{hkl}$ -Werte (mit  $|h| = |l|$ ) erhalten und aus diesen die *z*-Parameter durch »trial and error«-Versuche ermittelt. Die beste Übereinstimmung wurde durch folgende Kombination von Atomkoordinaten erreicht (Tabelle III).

Tabelle III.

	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Lage
<i>As</i>	0	114°	90°	0	0,317	0,25	(e)
<i>Al</i>	0	0	0	0	0	0	(a)
<i>Na</i>	0	240	90	0	0,667	0,25	(c)
<i>F</i>	0	340	90	0	0,944	0,25	(e)
<i>O<sub>A</sub></i>	75°	156	150	0,208	0,433	0,417	(f)
<i>O<sub>B</sub></i>	33	76	35	0,092	0,211	0,097	(f)

Bei der Bestimmung der in dieser Tabelle angegebenen Koordinaten wurde als Ursprung (000) die Lage (a) eines *Al*-Atomes angenommen, was in bezug auf die obige Diskussion (Tabelle II) eine Versetzung des Ursprunges um  $\frac{1}{2}a$  bedeutet. Die Koordinaten sind somit denen der Tabelle I entsprechend. Ein Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten *F*-Werten wird in den Tabellen IV und V gegeben. Wie durch diese Daten und die Kurven der Fig. 3 veranschaulicht wird, ist die Übereinstimmung gut. Außer unbedeutenden Abweichungen bei einigen Reflexen, die bei der Bestimmung der *F*-Werte auf photographischem Wege innerhalb der Fehlergrenzen liegen, verlaufen im ganzen beide Kurven dicht beieinander, so daß man auf die Richtigkeit der angenommenen Struktur und der ermittelten Atomlagen schließen kann.

1) Bei der Berechnung wurde  $\frac{1}{2}$  der *Al*-Atome als durch *Fe* ersetzt betrachtet.



Tabelle IV. Röntgengoniometeraufnahme der Äquatorlinie um die  $c$ -Achse.

Reflexe $h k 0$	$F_{hk_0}$ beob.	$F_{hk_0}$ berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.	Reflexe $h k 0$	$F_{hk_0}$ beob.	$F_{hk_0}$ berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.
110	14	— 17	111	530	130	— 121	555
020	23	— 28	020	080	75	— 78	080
200	120	+ 180	202	370	18	— 13	373
130	100	— 152	131	460	70	+ 83	464
220	70	— 56	222	280	46	— 40	282
040	31	+ 30	040	600	99	+ 100	606
310	28	— 31	313	550	56	+ 43	555
240	25	+ 28	242	620	0	— 2	626
330	154	— 157	333	190	64	— 78	191
150	29	+ 25	151	640	0	+ 5	646
400	105	+ 146	404	480	63	51	484
420	0	+ 7	424	710	12	— 13	717
060	82	+ 89	060	570	55	— 49	575
350	66	+ 53	353	390	44	— 49	393
260	102	118	262	0.10.0	45	+ 40	0.10.0
440	12	+ 7	444	730	80	— 103	737
510	17	+ 17	515	2.10.0	35	+ 45	2.10.2
170	18	— 13	171	660	67	+ 75	666

Tabelle V. Röntgengoniometeraufnahme der Äquatorlinie um  $[101]$ .

Reflexe $h k l$	$F_{hkl}$ beob.	$F_{hkl}$ berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.	Reflexe $h k l$	$F_{hkl}$ beob.	$F_{hkl}$ berech.	Indiz.nach d. Titanit- achsen- aufstellg.
111	78	+ 81	110	171	42	+ 45	170
202	100	— 108	200	515	57	+ 45	510
131	17	— 14	130	535	30	— 28	530
222	43	+ 41	220	373	44	— 43	370
313	41	— 53	310	464	80	+ 83	460
242	73	+ 75	240	282	104	+ 103	280
151	0	— 4	150	606	42	— 38	600
333	17	+ 19	330	555	20	— 19	550
404	160	+ 184	400	191	42	+ 39	190
424	34	— 30	420	626	50	+ 51	620
262	15	— 28	260	646	38	+ 42	640
353	16	+ 18	350	484	69	— 60	480
444	26	+ 25	440	393	34	— 39	390



leichten Atome mit einer Annäherung bis  $3^\circ$  rechnen, und eine geeignete Versetzung um diesen Betrag wäre genügend, um die Abweichungen aufzuheben. Der Mittelwert der Anionenabstände innerhalb des  $AlO_4F_2$ -Oktäeders beträgt  $2,64 \text{ \AA}$ , was als befriedigend betrachtet werden kann. Die Abstände im  $NaO_6F$ -Polyeder sind  $Na-F = 2,35 \text{ \AA}$ ,  $Na-O_A = 2,40 \text{ \AA}$ ,  $Na-O_B = 2,47 \text{ \AA}$  bzw.  $2,44 \text{ \AA}$ . Jedes  $O_A^{-2}$ -Anion hat als nächste Kationen, mit denen es durch Valenzbindungen verbunden ist, ein  $As^{5+}$ , ein  $Al^{3+}$  und ein  $Na^+$ -Kation. Jedes  $O_B^{-2}$ -Anion ein  $As^{5+}$ , ein  $Al^{3+}$  und zwei  $Na^+$ -Kationen. Jedes  $F^{-1}$ -Anion zwei  $Al^{3+}$  und ein  $Na^+$ -Kation. Die Valenzabsättigung nach der Paulingschen Regel wird erfüllt. Es ergibt sich für  $O_A^{-2}$ :  $\frac{5}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = 1,89$ , für  $O_B^{-2}$ :  $\frac{5}{4} + \frac{1}{2} + \frac{2}{4} = 2,03$ , für  $F^{-1}$ :  $\frac{3}{8} + \frac{3}{8} + \frac{1}{4} = 1,14$ , d. h. für die  $O^{-2}$ -Anionen ein Wert sehr nahe bei 2, für die  $F^{-1}$ -Ionen ein Wert sehr nahe bei 1 (volle Absättigung).

Soll das Gitter von Durangit so aufgestellt werden, daß die Bauähnlichkeit zum Titanit hervortritt, so muß man eine andere Achsenaufstellung wählen<sup>1)</sup>; man muß nämlich unter Beibehaltung der Achsen  $a$  und  $b$  als Achse  $c$  die Kante  $[101]$  (in der Aufstellung nach Des Cloizeaux) nehmen. In Tabelle VI sind die Durangitkoordinaten umgerechnet für die Titanitachsenaufstellung und unter Verlegung des Achsenursprunges auf ein Symmetriezentrum angegeben, daneben die entsprechenden Atomkoordinaten von Titanit nach Zachariasen<sup>2)</sup> umgerechnet für denselben Ursprung. Die Lage der strukturell entsprechenden Atome ist bis auf einige Grade bei beiden Mineralien dieselbe. Bei dieser Achsenaufstellung prägt sich die Ähnlichkeit zum Titanit auch in der Elementarkörpergestalt aus. Es ist:

Durangit  $a = 6,53 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,46 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,30 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119^\circ 22'$ .

Titanit  $a = 6,55 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,43 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119^\circ 43'$ .

Tabelle VI.

	Durangit			Titanit nach Zachariasen		
	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$
$As$	$0^\circ$	$156^\circ$	$90^\circ$	$Si$	$0^\circ$	$155^\circ$
$Al$	$90$	$90$	$0$	$Si$	$90$	$90$
$Na$	$0$	$30$	$90$	$Ca$	$0$	$30$
$F$	$0$	$290$	$90$	$O_I$	$0$	$292,5$
$O_A$	$15$	$114$	$30$	$O_{III}$	$10$	$116$
$O_B$	$88$	$194$	$145$	$O_{II}$	$90$	$194$

1) Darauf wurde vom Verf. schon in der vorläufigen Mitteilung in Naturwiss. 44 (1937) 717 verwiesen.

2) Z. Kristallogr. 73 (1930) 7.



Obwohl diese letzte Achsenaufstellung aus kristallographischem Grunde vorzuziehen wäre, weil die Pseudohexagonalität der Kristallform für beide Mineralien ausgeprägter hervortritt ( $\beta$  fast  $120^\circ$ ), könnte man aus feinbaulichen Gründen für beide Mineralien der Des Cloizeauxschen Durangitaufstellung den Vorzug geben. Wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, sind dem vorliegenden Strukturtypus nach dieser Aufstellung entlang der Achse  $c$

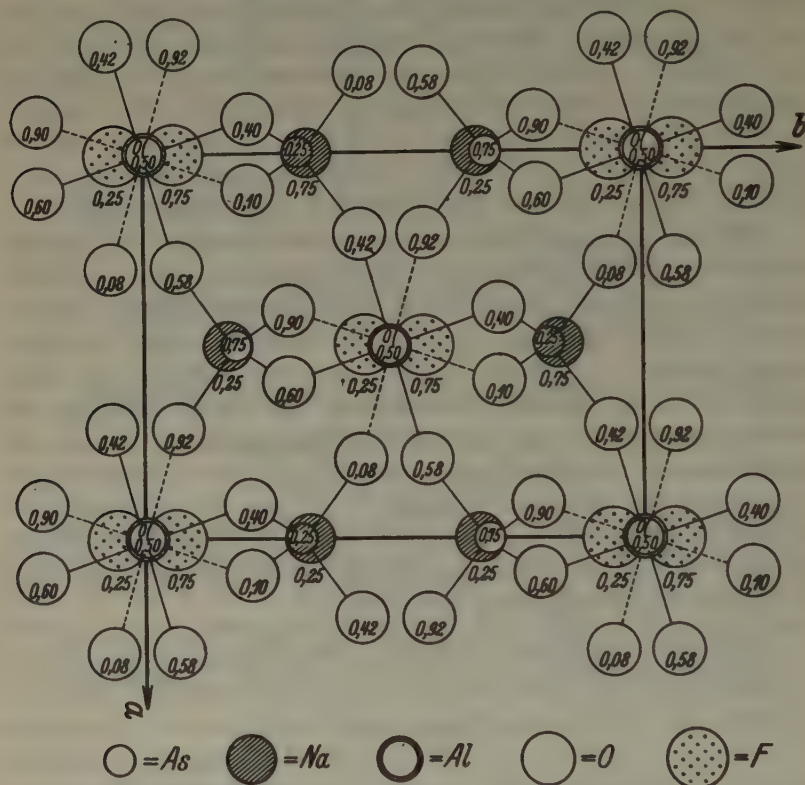


Fig. 4. Projektion des Gitters von Durangit (001).

Ketten von  $AlO_4F_2$  Koordinationsoktaedern zugeordnet, welche durch Verknüpfung übereinanderliegender Polyeder über je ein gemeinsames  $F^{-1}$ -Ion (oder  $O_1^{-2}$ -Ion beim Titanit) entstehen. Die andere Richtung dagegen ([101] bei Durangit) entspricht keinem charakteristischen Merkmal hinsichtlich des Feinbaues dieses Gittertypus.

Über die zusammen mit G. Hägele und F. Machatschki durchgeführte Synthese von wohlkristallisiertem Durangit wird an anderer Stelle berichtet werden.

### 6. Zusammenfassung.

An Hand von röntgenographischen Untersuchungen wurde die vollständige Struktur von Durangit bestimmt. Die Raumgruppe ist  $C_{2h}^6$ , die Dimensionen der Elementarzelle nach der Achsenaufstellung von Des Cloizeaux sind:

$$a = 6,53 \text{ \AA}, \quad b = 8,46 \text{ \AA}, \quad c = 7,00 \text{ \AA}, \quad \beta = 115^\circ 13'.$$

Es sind 4 Formeleinheiten  $\text{NaAlF[AsO}_4\text{]}$  im Elementarkörper enthalten.

Die gefundene Struktur ist derjenigen von Titanit sehr ähnlich. Die beiden Mineralien sind isomorph. Um dieselbe Orientierung wie bei Titanit zu erhalten, muß man unter Beibehaltung der Achsen  $a$  und  $b$  als Achse  $c$  beim Durangit die Kante [101] (nach der Des Cloizeauxschen Aufstellung) wählen. Die Dimensionen der Elementarzelle werden dann:

$$a = 6,53 \text{ \AA}, \quad b = 8,46 \text{ \AA}, \quad c = 7,30 \text{ \AA}, \quad \beta = 119^\circ 22'.$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. F. Machatschki möchte ich für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut, für Förderung der Arbeit durch bereitwillige Überlassung der Hilfsmittel des Institutes und Anregung auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Mineralogisches Institut Tübingen, im Dezember 1937.

Eingegangen: 1. Januar 1938.

---

# Monazit, Xenotim und Zirkon aus Apatit führenden Pegmatiten des steirisch-kärntnerischen Altkristallins.

Von Heinz Meixner in Graz.

**Zusammenfassung:** Monazit, Xenotim und Zirkon werden hier erstmals aus Pegmatiten des Altkristallins der Ostalpen beschrieben. Xenotim<sup>1)</sup> ist für Österreich ein neues Mineral, Monazit von anderer Ausbildung und Paragenese, »Turnerit« ist bisher nur als »alpines Kluftmineral« in Tirol bekannt gewesen. Das neue Vorkommen ähnelt dagegen dem von Schüttenhofen in Böhmen.

Aus den zahlreichen größeren und kleineren Pegmatiten der Kor-, Stub- und Gleinalpe, wie der Umgebung von Radegund (nordöstlich von Graz) waren bis etwa 1920 nur wenige Minerale nachgewiesen. Einzig die aus pegmatitischen Quarzgängen stammenden, berühmten Rutilite von Modriach ragten unter den damals hier bekannten Pegmatitmineralen (Albit, Mikroklin, Quarz, Muskovit, Biotit, Turmalin, Rutil, Granat und örtlich Apatit) hervor. Auf Angels (1) petrographische Beschreibung steirischer Pegmatite folgte Machatschkis Untersuchung (2), in der u. a. eine Reihe der oben genannten Minerale chemisch näher untersucht wurden.

Erst im letzten Jahrzehnt wurden in den scheinbar so mineralarmen Pegmatiten des steirisch-kärntnerischen Altkristallins noch Beryll, Spodumen, Titanit, Ilmenit, Klinozoisit und Skapolith nachgewiesen. Friedrich hat im südlichen Koralpengebiet die pegmatitische Kieslagerstätte Lambrechtsberg beschrieben.

Nun, da bereits eine Reihe von charakteristischen Gemengteilen in unseren Pegmatiten gefunden sind, wird es möglich, diese Pegmatite danach zu gliedern. Czermak (3) hat eben gezeigt, daß Disthenparamorphosen nach Andalusit allein im drittstufigen Koralpengebiet regional verbreitet sind.

Hier werden nun als isoliert in geringen Mengen auftretende Akzesorien (Niggli) Monazit, Xenotim und Zirkon aus Apatit führenden Pegmatiten beschrieben. Es ist auffallend, daß bisher auch diese Phosphatpegmatite nur aus dem Koralpengebiet bekannt sind, daß Beryllpegmatite wohl in der Nähe vorkommen, doch keinen (wenigstens makroskopischen) Apatit führen.

Apatit ist im weiteren Koralpengebiet von folgenden Stellen erwähnt worden:

---

1) Makroskopischer Xenotim!



a) Nach Rolle [(4) S. 143] in hellgrünen Partien, manchmal mit Rutil im körnigen Quarz von Osterwitz, nordwestlich von Deutsch-Landsberg.

b) Nach Rumpf bzw. Sigmund [(5) S. 171] in bis 50 g schweren, lichtgrünen Bruchstücken von größeren Kristallen aus dem Quarzlager in der Wöllmiss bei St. Martin nächst Köflach.

c) Nach Sigmund [(6) S. 244], wallnußgroße, körnige Apatitaggregate im Pegmatit nächst dem Oberländerhof bei Edelschrott.

d) Nach Machatschki [(2) S. 246], mehrere Zentimeter große Kristalle in Pegmatiten westlich von Köflach (gemeint ist wohl das Vorkommen im jetzt aufgelassenen Steinbruch bei der Bliermühle an der Packstraße, unterhalb von Edelschrott).

e) Nach Meixner [(7) S. 138], Apatit wie bei c), im Pegmatitbruch, der sich einige Minuten südöstlich vom Stampfwirt bei Edelschrott befindet.

f) Nach Machatschki [(2) S. 246, Fußnote 2] gelbgrüne Apatitkristalle in Quarzlinsen der Pegmatite von Preitenegg auf der Kärntner Seite der Packstraße. Die Basis dieser Apatite mißt bis zu 6 cm Kantenlänge.

g) Nach Tornquist [8] und Meixner [(9) S. 62] in mehrere Zentimeter großen, grünlichen Kristallen im Pegmatit, der im Bachbett unterhalb der Schleifermühle im Frei Gößnitztal bei Köflach ansteht. Zirkonfundort!

h) Nach mündlicher Mitteilung von Dr. Czermak kam zuzeiten des Packer Straßenausbaues Apatit in grünlichen Aggregaten im Zweiglimmerpegmatit halbwegs zwischen Dorf Pack und der steir.-kärntn. Landesgrenze vor.

i) Nach Funden von Hofrat Walter beschrieb Verfasser [(10) S. 50] bläuliche, bis 2 cm lange, dünne Apatitkristalle aus einem Pegmatitbruch einige Minuten östlich unter den »Vier Toren« (1166 m S.H., steirisch-kärntnerische Landesgrenze auf der Packerstraße).

k) Wie i) [(10) S. 50] in einem neuen Steinbruch wenige Schritte vom W.-H.-Steinbauer (1291 m S.H., 4,5 km südöstlich von den »Vier Toren«) entfernt, an der im Bau befindlichen Hebalpenstraße, gerade an der steirisch-kärntnerischen Landesgrenze. Monazit- und Xenotimfundort!

l) Nach neuen Funden von Hofrat Walter führt auch der Pegmatit an der Ligister Straße am SW-Abhang des Dietenberges Apatit. Steinbruch auf rechtem Bachufer vor der Einbiegung nach Ligist.

### Zirkon neben Apatit von der Schleifermühle bei Köflach.

(Fundort vgl. unter g.)

Die ersten Stücke mit unter 1 mm großen, braunen Kristallen sammelte vor bald 10 Jahren O. Friedrich. Ein kleines, rötliches, inzwischen verlorengegangenes Kriställchen, das ich seinerzeit von O. Friedrich zur Messung erhalten hatte, war Rutil [(9) S. 62]. Zirkon für unsere Pegmatite sicherzustellen, war erst an einigen Stücken möglich, die ich von Oberförster Ehrlich (Schladming) erhielt. Es sind hellbraune, bis 2 mm lange und 1 mm dicke Kristalle, die sich ganz gut messen ließen: säulig nach Z mit  $a$  (100); nur ein größerer Kristall (3 mm lang, 1,5 mm breit, Sammlung Dr. Czermark) zeigt auch schmale  $m(110)$ -Abstump-

fung. Der Kopf ist oft eigenartig gestreckt, da  $\lambda$  (311) größer als  $s$  (111) ausgebildet ist. — Die goniometrische Messung allein gestattete hier keine sichere Zuteilung zu Zirkon oder Xenotim, da bei teilweise breiten, verschwommenen Signalen die da auftretenden Winkel (010)/(311), (311)/ $\bar{3}\bar{1}1$ , (100)/(311) und (311)/(111) bei Zirkon und Xenotim nur Unterschiede von 4 bis 17' haben. — Keine Phosphorreaktion! Optisch sind diese Zirkone einachsigt positiv mit hoher Doppelbrechung,  $n_\alpha$  und  $n_\omega$  liegen hoch über 1,74 (Methylenjodid).

### Monazit und Xenotim neben Apatit von W.-H.-Steinbauer.

(Fundort vgl. unter k.)

Die Aufsammlung dieser Minerale ist Hofrat L. Walter (Graz) zu verdanken, der eine große Menge Pegmatit dieses Steinbruches auf auffallende Minerale durchsuchte und das Material mir zur Bestimmung überbrachte.

Monazit: braune, bis 3 mm große Körner, an denen beim Herausarbeiten gegenüber Zirkon wesentlich geringere Härte und deutliche Spaltbarkeit auffiel. Für Monazit, der in unseren Pegmatiten vordem noch nie beobachtet wurde, sprechen folgende Bestimmungen: Das Mineral hat zwei Spaltbarkeiten von verschiedener Güte; der Winkel zwischen diesen Spaltflächen beträgt  $76^\circ 40'$  (ein Signal war breit, das zweite scharf; der Winkel der im allgemeinen besten Monazitspaltungen  $(001)/(100) = 76^\circ 20'$ ). Härte etwa 5 (Monazit 5 bis 5,5). In Pulverpräparaten ist das Mineral gelblich durchsichtig und ohne Pleochroismus. Die Lichtbrechung ist hoch über 1,74 (Methylenjodid). Ein Teil der Splitter zeigt hohe Doppelbrechung; die nur sehr schwach doppelbrechenden Bruchstücke liefern ein zweiachsigt positives Achsenbild mit kleinem Achsenwinkel ( $2E = 30$  bis  $36^\circ$ ) mit deutlichen Ringen (hohe Doppelbrechung bei geringer Dicke).  $n_\beta - n_\alpha$  ist daher sehr klein,  $n_\gamma - n_\beta$  dagegen groß. — Alle diese Beobachtungen stimmen mit Monazit voll überein. Die Bestätigung erfolgte auf chemischem Wege: ein kleiner Splitter wurde mit Soda aufgeschlossen und in Salpetersäure gelöst: ausgezeichnete Reaktion als Phosphormolybdänsäure. Nach der mikrochemischen Methode von Derby (Hintzes Handbuch, 1/4 S. 309; Z. Kristallogr. 36, S. 69) wurden mit unserem Material die gleichen Kristalle von Cersulfat erhalten, wie vergleichsweise mit Monazit von Moss. Damit ist das Vorkommen von Monazit in einem Pegmatit des steir.-kärntn. Altkristallins sichergestellt und nachgewiesen, daß auch Cer kein unseren Pegmatiten ganz fremdes Element ist.

Um die Monazitkörner ist meist eine dunklere (Verwitterungs?)-Rinde vorhanden, die mangels genügendem Material nicht identifiziert werden konnte.

Von Interesse ist da, daß Canaval [(41) S. 109ff.] einst aus Schieferschollen des Liegenden der 9 km westlich befindlichen Eisenglimmerlagerstätte Waldenstein »ziemlich große Einschlüsse eines stark veränderten Limonit ähnlichen Minerals« beschrieben hat, die er für stark verwitterten, beträchtlich yttriumhaltigen Orthit anspricht. Das wäre ein weiteres Cermineral unseres Altkristallins, doch scheinen mir die angeführten Eigenschaften (eine Spaltbarkeit nur in den besterhaltenen Teilen des Minerals, Härte der frischesten Stücke 4,5 statt 5,5 bis 6!, spez. Gew. bei 15° C 2,64 statt 3 bis 4!, lichtnelkenbraun bis deutlich olivengrün, stark licht- und schwach doppelbrechend, gerade und ausnahmsweise schiefe Auslöschung zu den Spaltrissen, daher monoklin?, enthält nach der qual. chem. Prüfung Si, Ce, Y, etwas La, dann Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Alkalien und Wasser) für die Bestimmung als Orthit nicht ganz zureichend.

Xenotim: Das erste, 0,7 mm große, bräunlich durchscheinende Kriställchen, das ich von diesem Mineral untersuchte, war dick tafelig und mit guten Signalen meßbar: tetragonales Kristallsystem, prismatisch nach  $m$  (110), beiderseits von (111) begrenzt; tafelig dadurch, daß  $m$  (110) breit,  $m'''$  ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) schmal, (111) trapezförmig, ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) dreieckig ausgebildet ist. Auffallend war schon der Trachtunterschied gegenüber dem kurz zuvor untersuchten Zirkon von der Schleifermühle bei Köflach: prismatisch mit Hauptbeteiligung von  $a$  (100),  $\lambda$  (311),  $s$  (111), und  $m$  (110) nur ganz untergeordnet, dagegen beim Vorkommen vom W.-H.-Steinbauer prismatisch mit  $m$  (110) und  $s$  (111). Beide »Zirkone« kommen im selben Gebirgsstock, räumlich nur 12 km Luftlinie voneinander entfernt, in Apatit führenden Pegmatiten vor. Erst die Auffindung von Monazit ließ dann gleich an Xenotim als Paragenesengefährten denken.

Mit größtenteils sehr guten Signalen hatte ich inzwischen einander ebenbürtigen Flächen folgende Winkel gemessen:

$$(110)/(111) = 48^\circ 50', 48^\circ 57', 48^\circ 41', 48^\circ 31', 48^\circ 46', 48^\circ 52'$$

$$(111)/(\bar{1}\bar{1}1) \quad 82^\circ 15', 82^\circ 43'.$$

Die entsprechenden Werte betragen bei Zirkon  $47^\circ 50'$  und  $84^\circ 20'$ , bei Xenotim  $48^\circ 49'$  und  $82^\circ 22'$ .

Eindeutig folgt aus diesen Messungen, daß das braune, tafelförmige Kriställchen aus dem Pegmatit beim W.-H.-Steinbauer Xenotim ist. Die etwas größeren Winkelabweichungen ( $48^\circ 31'$  und  $82^\circ 43'$ ) gehen auf ein nicht tadelloses Signal zurück. Einige weitere, größere (1,5 bis 2 mm) dunkelbraune Kristalle ergaben ebenfalls Xenotimwerte. Zur Sicherstellung wurde wie bei Monazit mit positivem Erfolg auf Phosphorsäure geprüft. Im Pulverpräparat erscheint hier  $n_\omega$  deutlich unter und  $n_e$



hoch über 1,74 (Methylenjodid). Außerdem sind diese Xenotime mit einer Stahlnadel ritzbar, haben daher wesentlich geringere Härte als Zirkon. — Erster Nachweis eines Yttriumminerals in unseren Pegmatiten.

### Vergleich mit anderen Vorkommen.

In den Ostalpen sind vergleichbare Paragenesen bisher unbekannt. Xenotim<sup>1)</sup> ist für Österreich ein neues Mineral, Monazit nur für Steiermark und Kärnten, da Monazit (»Turnerit«) ganz anderer Entstehung als »alpines Kluftmineral« bereits aus der Umgebung von Prägratten (Osttirol) und aus dem Floitental (Zillertaler Alpen, Nordtirol) bekannt ist. Da Gasser [(12) S. 362] in seiner Tiroler Landesmineralogie vom Jahre 1913 schreibt, es seien ihm keine verlässlichen Angaben über Tiroler Monazit (Turnerit) bekannt, sei hier nach Hintzes Handbuch (1/4, S. 323) auf die früheren Arbeiten von Cathrein, Bowman und Pohl verwiesen. In Hintzes Handbuch nicht angeführt ist Monazit (»Turnerit«) vom Floitental [Koechlin (13, S. 1ff.), nach einem schon 1877 von Brezina mit »Monazite? bezeichneten Stück]. Koechlin [(13), S. 7] faßt »Turnerit« nicht schlechtweg als Synonym zu Monazit auf, sondern nennt »Turnerit« alle Monazite, die eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach *b* (010) besitzen; in diese Gruppe fallen die Vorkommen alpiner Kluftmineralparagenese: Dauphiné, Tavetsch, Lercheltini, Säulenkopf bei Prägratten und Floitental. »Gewöhnlicher« Monazit spaltet am besten nach *c* (001) und unvollkommener nach *a* (100); hierher gehören nach Koechlin die Monazite von Norwich, Ilmengebirge, Schreibersbau, Laachersee, Pisek, Schüttenhofen, Dattas usw., also meist Monazite, die Pegmatiten entstammen.

Beim neuen steirisch-kärntnerischen Vorkommen habe ich gerade die Spaltwinkel (001)/(100) gemessen; dieser Monazit ist also dem »gewöhnlichen« im Sinne von Koechlin zuzuzählen.

Machatschki (2) stellte seine Untersuchung zum Vergleich mit den von Scharizer ausführlich bearbeiteten südböhmischen Pegmatiten an. Die Neufunde von Monazit und Xenotim in Apatit führenden Pegmatiten unseres ostalpinen Altkristallins verstärkt die rein mineralinhaltliche Parallelisierungsmöglichkeit mit den südböhmischen Pegmatiten weiterhin, denn Scharizer (14, 15) hat einst für Schüttenhofen Monazit und Xenotim nachgewiesen.

Hofrat L. Walter danke ich für das schöne Material, meinem Lehrer

1) Makroskopischer Xenotim! Mikroskopisch als Einschluß in Glimmer aus dem Zillertal (Christa), ferner ein winziges Xenotimgeröll aus einem oststeirischen Quarzit (Schwinner).

F. Angel für die stete Förderung, die mir auch bei dieser Arbeit zuteil wurde.

### Schrifttum.

1. F. Angel, Gesteine der Steiermark. Mitt. Naturw. Ver. Steiermark **60** (1924) B.
2. F. Machatschki, Beitrag zur Kenntnis der mittelsteirischen Pegmatite und ihrer Mineralien. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A (1927) 240.
3. F. Czermak, Neue Funde von Paramorphosen nach Andalusit im Gebiete der Koralpe, Steiermark und Kärnten. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A (1938) 47.
4. E. Hatle, Die Minerale des Herzogtums Steiermark. Graz 1885.
5. A. Sigmund, Min. Mitt. a. d. steierm. Landesmuseum »Joanneum« in Graz XII, Mitt. Naturw. Ver. Steiermark **62** (1926) 169.
6. A. Sigmund, Neue Mineralvorkommen in Steiermark und Niederösterreich II, Mitt. Naturw. Ver. Steiermark **48** (1912) 239.
7. H. Meixner, Neue Mineralfunde in den österr. Ostalpen II, Mitt. Naturw. Ver. Steiermark **67** (1930) 139.
8. A. Tornquist, Alpine Berylliumlagerstätten II, Metall u. Erz **27** (1930) 362.
9. H. Meixner, Neue Mineralfunde in den österr. Ostalpen VI, Mitt. Naturw. Ver. Steiermark **72** (1935) 61.
10. H. Meixner, Neue Mineralfunde in den österr. Ostalpen IX, Mitt. Naturw. Ver. Steiermark **74** (1937) 46.
11. R. Canaval, Bemerkungen über das Eisenglanzvorkommen von Waldenstein in Kärnten, Carinthia II, **93** (1903) 108.
12. G. Gasser, Die Mineralien Tirols einschließlich Vorarlbergs und der Hohen Tauern. Innsbruck 1913.
13. R. Koechlin, Über Turnerit aus dem Floitental in Tirol. Annalen des naturhist. Museums in Wien **33** (1920) 1.
14. R. Scharizer, Der Monazit von Schüttenhofen. Z. Kristallogr. **12** (1886) 255.
15. R. Scharizer, Über den Xenotim und über eine neue Glimmervervachsung von Schüttenhofen. Z. Kristallogr. **13** (1888) 15.

Graz, den 30. Januar 1938. Min.-petrogr. Institut der Univ. Graz.

Eingegangen den 4. Februar 1938.

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Quarz von Felsőbánya (= Baia Sprie).

Von L. Tokody, Budapest.

Auf den Erzgängen von Baia Sprie, Jud. Satu Mare, Rumänien (ehemals Felsőbánya, Komitat Szatmár, Ungarn) ist der Quarz ein sehr verbreitetes Mineral. Über die kristallographischen Verhältnisse fehlen uns jedoch ausführlichere Angaben.

Von diesem Fundorte wurden von mir zwei verschieden entwickelte Quarzkristalle untersucht. Einige erschienen in sehr kleinen, andere in großen Kristallen. Sie unterschieden sich voneinander — wie weiter unten gezeigt wird — außer in der Größe noch in anderen Eigenschaften.

Die kleinen Kristalle erreichten eine Größe von 1–1,5 mm. Sie sind auf Plumosit gewachsen. Ihre Farbe ist grauweiß. Sie sind undurchsichtig, in Flüssigkeiten von hohem Brechungsindex durchscheinend. Beide Enden der Kristalle sind frei entwickelt. Unter den Kristallformen ist nur  $m\{10\bar{1}0\}$  sicher festzustellen. Die Terminalflächen sind abgerundet, sehr wahrscheinlich gehören sie zu den Formen  $r\{10\bar{1}1\}$  und  $z\{01\bar{1}1\}$ . Einfache Kristalle sind überaus selten. Meistens sind sie Zwillinge, und zwar Penetrationszwillinge nach dem japanischen Zwillingengesetze  $\xi: \{11\bar{2}2\}$ . — Zwei Umstände sind überaus typisch für diese Kristalle:

a) Quarzkristalle nach dem japanischen Gesetze sind im allgemeinen der einen  $m$ -Fläche nach abgeplattet und herzförmig. Die Kristalle von Felsőbánya dagegen zeigten in der Richtung der Nebenachse gleiche Größe.

b) Penetrationszwillinge nach  $\xi: \{11\bar{2}2\}$  sind am Quarz überaus selten. Auch auf diesen sind herzförmige Ausbildungen zu erkennen, wenn sich die Rhomboederflächen beider Individuen berühren oder beinahe berühren. Die Zwillingkristalle von Felsőbánya haben die gewöhnliche Herzgestalt nicht, denn zwischen den Rhomboederflächen sind gut entwickelte Prismenflächen entstanden, wie aus der Photographie (Fig. 1) zu entnehmen ist.

Die Kristalle sind für goniometrische Messungen ungeeignet. Die Prismenflächen sind nämlich rau, die Rhomboederflächen außerdem abgerundet.

Das Gesetz der Zwillingbildung ist durch mikroskopische Messungen eindeutig zu bestimmen. Der Winkel der Hauptachsen ist  $c:c = 84^\circ 27'$  (Mittelwert von 23 Messungen); berechnet  $84^\circ 33'$ . Die  $(10\bar{1}0)$ -Flächen des Individuums in Grundstellung und in Zwillinglage liegen in einer Ebene. Demnach sind die Kristalle zweifellos japanische Zwillinge.

Herr Dozent S. Koch war so liebenswürdig, mir eine Quarzstufe von Felsőbánya zur Verfügung zu stellen, auf welcher anscheinend Quarzkristalle mit nichtparalleler Hauptachse sich befinden. Die Kristalle sind durchschnittlich 10 mm groß, wasserhell oder gräulich, manchmal ein wenig milchweiß. Ihre Kombination ist einfach; bei Überprüfung zahlreicher Kristalle war außer den Formen  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $z\{01\bar{1}1\}$  keine andere vorzufinden. Die Oberfläche von  $m\{10\bar{1}0\}$  ist uneben, und auf ihr sind



$r\{40\bar{1}1\}$  und  $z\{01\bar{1}1\}$  mehrfach wiederholt.  $r\{40\bar{1}1\}$  und  $z\{01\bar{1}1\}$  sind meist gleich groß.

Unter den untersuchten Kristallen fanden sich etliche Kristalle, die anscheinend als Zwillinge mit nichtparallelen Hauptachsen entwickelt waren. Die goniometrische Messung mehrerer Kristalle bewies, daß sie keinem der bekannten Zwillingsgesetze angehören. Ein einziger Kristall näherte sich dem japanischen Zwillingsgesetze, doch waren  $m(10\bar{1}0)$  und  $m(10\bar{1}0)$  nicht vollkommen parallel. Allgemein schienen die Kristalle nach dem japanischen bzw. Reichenstein-Griesentaler Zwillingsgesetz zusammengewachsen zu sein, die Winkelwerte wiesen annähernd auf beide Gesetze hin, aber das Individuum in Zwillingstellung war um seine Hauptachse mit



Fig. 1. Quarzzwilling nach  $\xi : \{11\bar{2}2\}$  von Felsőbánya. (Vergröß. 50.)

einem kleinen Winkel ( $2^\circ$ – $5^\circ$ ) abgewendet und so konnten  $m(10\bar{1}0)$  und  $m(10\bar{1}1)$  nicht parallel sein. Demnach wäre die Fläche einer Form  $\{hh\bar{2}hl\}$  bzw.  $\{hki\}$  Zwillingfläche. Da aber diese Formen den Vizinalflächen von  $r\{40\bar{1}1\}$  oder  $\xi : \{11\bar{2}2\}$  bzw.  $\{hki\}$  entsprechen, würden die Quarzzwillingsgesetze durch dieses neue Gesetz, bei welchem sie als Zwillingfläche figurieren würden, nur unnötigerweise um ein unbestimmtes Gesetz vermehrt. Demnach folgen die Kristalle keinem der 16, für Quarzzwillinge mit nichtparallelen Hauptachsen festgestellten Gesetze<sup>1)</sup> und sind als einfache Verwachsungen zu betrachten.

1) Eine eingehende Besprechung der Quarzzwillinge mit nichtparallelen Hauptachsen, Feststellung und kritische Behandlung der Zwillingsgesetze — nach Literaturangaben und eigener Forschung — ist in der Arbeit von F. Zyndel (1) enthalten.

C. Hintze läßt als Quarzzwillinge mit nichtparallelen Hauptachsen nur die Japanerzwillinge zu, die übrigen hält er eher für Verwachsungen (2). Im allgemeinen zeigen sich gelegentlich bei sämtlichen Mineralien zwillingsartige Verwachsungen und können als Zwillinge aufgefaßt werden. Ein vorzügliches Beispiel dafür sind die 48 Zwillingsgesetze für Pyrit (3). Solche Zwillingsgesetze sind von überaus zweifelhaftem Werte, was von mir übrigens andernorts schon ausreichend klargestellt wurde (4). Daher wurde von mir für obige Quarzkristalle kein neues Zwillingsgesetz aufgestellt; ich halte sie wie gesagt für einfache Verwachsungen.

Unter den aufgewachsenen Quarzkristallen ehemals ungarischen Vorkommens sind Zwillinge nach  $\xi : \{11\bar{2}2\}$  äußerst selten. Nur von zwei Fundorten: Dognéca, Jud. Caraş, Banat, Rumänien (ehemals Dognácska, Komitat Krassó-Szörény, Ungarn) und Ocna Dejului, Jud. Someş, Siebenbürgen, Rumänien (ehemals Désakna, Komitat Szolnok-Doboka, Ungarn) sind uns solche bekannt. Die Quarzzwillinge von Dognácska wurden durch R. Koechlin bekanntgemacht (5). Der Quarz kam in kristallisiertem Kalkstein in Begleitung von Kalzit vor. Die rauhfächigen, 1,5 cm großen Kristalle bildeten herzförmige Zwillinge. Winkelangaben wurden zum Nachweis des Zwillingsgesetzes von R. Koechlin nicht mitgeteilt.

Von Désakna wurde von mir ein 0,75 mm großer, wasserheller Quarzkristall beschrieben, der — mit Vorbehalt zwar, doch mit großer Wahrscheinlichkeit — als Japanerzwilling zu betrachten ist. Das Zwillingsgesetz aber konnte durch Messungen nicht bestätigt werden (6).

Eingewachsene Porphy Quarze werden durch E. Balogh untersucht (7). Mitunter sind auch mehrere Japanerzwillinge erwähnt. Das Zwillingsgesetz der stark korrodierten Kristalle wurde teils goniometrisch, teils in Dünnschliff festgestellt. Fundorte<sup>1)</sup> der goniometrisch gemessenen Japanerzwillingskristalle: Verespatak, Zalatna, Kénesd, Porkura, Csértés, Naszódsszentgyörgy (Radnaer Schneegebirge), Csicsóhegy (nordöstlich von Dés), Sárospatak, Székesfehérvár. Fundorte der in Dünnschliff gefundenen Kristalle nach  $\{11\bar{2}2\}$  sind: Kisbánya<sup>2)</sup>, Csértés, Füzes, Galbina (linkes Ufer oberhalb der Mündung des P. Keskului, Bihargebirge), die Bulcmündung (Bihargebirge), Petrosz, Mikó havas (Mikó-Schneegebirge), der Westabhang von Nimoeasa, Corimbu (Vlegyásza), Remec (Bihargebirge), Szekatura (südlich von Csucs), Naszódsszentgyörgy, Ilvatal (Radnaer Schneegebirge).

Außer den Quarzzwillingen nach  $\{11\bar{2}2\}$  beobachtete er auch Zwillinge nach dem Reichenstein-Grieserntaler und Zinnwalder Gesetz.

1) Die nachstehend genannten Fundorte liegen fast alle im heutigen Rumänien und führen offiziell die folgenden Namen: Verespatak = Roşia Montana, Kénesd = Pucioasa und Zalatna = Zlatna im Jud. Alba, Porkura = Porcurea, Csértés = Certejul de Sus und Füzes = Fizeş im Jud. Hunedoara, alle im Siebenbürgischen Erzgebirge (Munţii Apuseni); Remec = Remeţi, Csucs = Ciucea, Szekatura = Secătura, Bulctal = Valea Bulza, Petrosz = Petroasa, Vlegyásza = Vlădeasa, Mikó havas = Vlădeasa-Gebirge, alle im Bihargebirge; Csicsó-hegy bei Dés = Dealul Ciucului bei Dej (Jud. Someş); Naszódsszentgyörgy = Sângeorz-Băi, Jud. Năsăud. Red.

2) E. Balogh erwähnte Kisbánya aus Komitat Torda-Aranyos = Băişoara, Jud. Turda; dies ist nicht identisch mit Kisbánya im Komitat Szatmár = Herja (oder Chiuzbaia), Jud. Satu Mare, wo die silbererzführenden Gänge vorkommen.

Nach obiger Anführung wären Quarzzwillinge nach {1122} ziemlich verbreitet. In Anbetracht des Umstandes aber, daß die untersuchten Kristalle teils stark korrodierte Fläche hatten, teils die Feststellung des Zwillingsgesetzes nur an einem Dünnschliffe erfolgte, ist es zweifelhaft, ob die Quarzzwillingskristalle nach den erwähnten Gesetzen sicher nachzuweisen sein werden. Zwischen den vielen Quarzzwillingsgesetzen, bei welchen der  $c:c$  Winkelwert oft nur Differenzen von einigen Graden, ja in vielen Fällen nur von etlichen Minuten zeigt, ist mit voller Sicherheit nur an ganz vollkommenem Material zu entscheiden, keinesfalls aber in Dünnschliffen. Auf letzteren Fall wies schon E. Balogh selbst hin, als einige seiner Kristalle nach dem Sardinier, Disentiser und  $\mathcal{A}$ -Zwillingsgesetze entwickelt zu sein schienen.

Auf den größeren Quarzkristallen von Felsőbánya sind die Vizinalwachstumspyramiden vorzüglich zu studieren. Die 11 untersuchten Kristalle zeigten nur die drei Hauptformen:  $m\{40\bar{1}0\}$ ,  $r\{40\bar{1}1\}$ ,  $z\{01\bar{1}1\}$ ; die Formen  $s\{11\bar{2}1\}$  und  $x\{51\bar{6}1\}$  entwickelten sich an keinem Kristall.

Die Flächen von  $m\{40\bar{1}0\}$  sind uneben und wegen der Wiederholung der Formen  $r\{40\bar{1}1\}$  und  $z\{01\bar{1}1\}$  gestört. Reine Wachstumsformen sind auf  $m\{40\bar{1}0\}$  nur recht selten zu erkennen. Die Wachstumsformen sind in der Richtung [1120] stark ausgedehnte asymmetrische vierseitige Pyramiden in der Entwicklung, welche nach G. Kalb für Quarzkristalle ohne  $x\{51\bar{6}1\}$ -Form bezeichnend sind.

$r\{40\bar{1}1\}$  und  $z\{01\bar{1}1\}$  sind an den meisten Kristallen gleich groß. Man bemerkt schöne dreiseitige Wachstumspyramiden. Die morphologischen Eigenschaften der Vizinalpyramiden sind folgendermaßen zu charakterisieren. Die an den Hauptgrat anstoßenden beiden Untergrate bilden miteinander einen sehr stumpfen Winkel. Der Hauptgrat wendet sich nicht immer ganz bestimmt nach rechts oder links. In der Projektion fallen die Hauptgrate der negativen Rhomboederflächen in das Gebiet der positiven Rhomboederflächen. Ihre Zuordnung entscheidet aber die Richtung der Nebengrate. Auf den Vizinalpyramidenflächen ist recht oft ein Schichtaufbau zu beobachten. Die  $\pm R$ -Flächen sind auf Grund der Untersuchung der Vizinalpyramiden voneinander gut zu unterscheiden.

Die einfachen Kristalle sind teils Rechts-, teils Linksquarze. Von den untersuchten 11 Kristallen waren 5 einfache und zwar 2 Rechts- und 3 Linksquarze.

Zwillingskristalle sind häufig. Die Zwillingbildung geht nach zwei Gesetzen: dem Brasilianer und dem Dauphinéer Gesetz. Beide Gesetze sind auch gleichzeitig zu beobachten. Zwillinge nach dem Brasilianer Gesetz sind die häufigsten: vier Kristalle folgen diesem Gesetz. Die Verwachsungslinie verläuft regelmäßig. Das Dauphinéer Zwillingsgesetz war nur auf einem Kristall zu bestimmen. Zwei Rechtsquarze bilden den Zwilling. Die Verwachsungslinie verläuft unregelmäßig. Zwillingskristalle nach beiden Gesetzen zugleich beobachtete ich nur einen.

Die Wachstumsvizinalpyramiden weisen ausnahmslos auf unter 575° C entstandene  $\beta$ -Quarze.

Vom minerogenetischen Gesichtspunkte aus ist der Quarz von Felsőbánya in den Vizinaltyp II. von G. Kalb einzureihen. Quarze hydrothermaler Herkunft gehören zu diesem Typ. Der Quarz von Felsőbánya ist auf



hydrothermale Wege entstanden. Die Zugehörigkeit zum zweiten Vizinaltyp bekräftigen außer formeller Entwicklung der Vizinalwachstumspyramide das Fehlen der Formen  $s\{11\bar{2}1\}$  und  $x\{51\bar{6}1\}$ .

Die Entstehung der Quarzwachstumsvizinalpyramiden ist mit dem in verschiedenen Wachstumsrichtungen mit ungleicher Geschwindigkeit stattfindenden Stoffabsatz verbunden. Der vermutliche Verlauf ist folgendermaßen anzunehmen: Nach Ausbildung der Rhomboeder- (und Prismen-) Flächen hält das Wachstum von der Normalen der  $\pm$  Rhomboederflächen in abweichender Richtung mit abnehmender Intensität weiter an. Auf den Rhomboederflächen sind drei — von der Normale der Rhomboederflächen ein wenig abweichende — Richtungen wahrzunehmen. Diese schließen miteinander bzw. mit der Normale der Rhomboederflächen einen kleinen Winkel ein. In diesen Richtungen sind die Wachstumsgeschwindigkeiten größer als in der Richtung der Rhomboederflächennormalen. Demzufolge erscheinen Vizinalpyramiden. Im Raume zwischen den Vizinalpyramidenflächen ist die Wachstumsgeschwindigkeit noch größer: es treten Kanten auf. Die morphologisch und minerogenetisch charakteristische Richtung dieser Kanten wird von der Entstehungstemperatur bestimmt. Die von den gleichen Vizinalflächen eingeschlossenen Winkel schwanken in weiten Grenzen. Die Schwankung hängt vom Wechsel der Temperatur ab. Eine Temperaturveränderung mit sinkender Tendenz erzeugt auf demselben Fundorte zwei Generationen von Quarzkristallen, indem sich auf den älteren  $\alpha$ -Quarz jüngerer  $\beta$ -Quarz ansetzt. Tief- und Hochquarz entstehen den verschiedenen Entstehungsumständen gemäß bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe von  $575^\circ\text{C}$ ; d. h. über oder unter  $575^\circ\text{C}$  (doch immer um  $575^\circ\text{C}$ ). Kleine Temperaturunterschiede verursachen kleine Veränderungen in den Winkelwerten der Vizinalpyramidenflächen. Auch bei der Entwicklung der Vizinalpyramiden verändert sich dem Temperaturwechsel zufolge bereits die Stoffablagerungsgeschwindigkeit. Die Veränderung kann auch rhythmisch erfolgen; die Folge davon ist der Schichtaufbau der Vizinalpyramidenflächen.

### Schrifttum.

1. Zyndel, F., Über Quarzwillinge mit nichtparallelen Hauptachsen. Z. Kristallogr. **53** (1914) 15.
2. Hintze, C., Handb. d. Mineralogie. I. Bd. 2. Abt. Leipzig 1915, S. 1270 u. 1334.
3. Smolař, G., Die Pyritwillinge. Z. Kristallogr. **52** (1913) 461.
4. Tokody, L., und Zimányi, K., Pyritformen — und Fundorte. Z. Kristallogr. **80** (1934) 265.
5. Koechlin, R., Quarzwillinge von Dognácska. Mineral. petrogr. Mitt. **23** (1904) 94.
6. Tokody, L., Désakna néhány ásványáról. Math. és természettudományi értesítő. **48** (1931) 776.
7. Balogh, E., Nem-egyközös tengelyű quarzikrek Verespatakról. Múzeumi füzetek. **2** (1913) 2; Nem-egyközös tengelyű ikrek általános előfordulása a porphyryquarzok között. Múzeumi füzetek. **2** (1914) 145.

Mineralogisch-petrographisches Institut d. Kgl. Ung. P. Pázmány Universität zu Budapest.

Eingegangen: 20. Dezember 1937.



## Zur Indizesbestimmung stereographisch projizierter Kristallflächen.

Von H. Tertsch, Wien.

Die für die Beschreibung und Darstellung beobachteter Kristallflächen so vielseitig verwendbare stereographische Projektion erweist sich merkwürdig wenig geeignet bei Fragen der graphischen Kristallberechnung, wie etwa bei Bestimmung der Grundelemente oder bei der Indizesbestimmung von Flächen aus ihrer Winkellage. Dabei ist gerade diese Projektionsart wie keine andere geeignet, die aus den Messungen am Kristall gewonnenen Winkelbeziehungen zur Darstellung zu bringen, auch wenn sie nicht in der von V. Goldschmidt eingeführten Festlegung einer Fläche durch Azimut ( $\varphi$ ) und Poldistanz ( $\varrho$ ) gegeben sind.

Die gnomonische Projektion dagegen, die sich formal auf den Grundelementen des Kristalls aufbaut, ist für Indizierungen gemessener Kristallflächen geradezu geschaffen. Leider ist das ins Unendliche geweitete Projektionsfeld und der Mangel an Winkeltreue bei vielen anderen Aufgaben graphischer Kristallberechnung sehr hinderlich. Es liegt nahe, die unleugbaren Vorteile beider Projektionsarten gemeinsam zur Lösung von Fragen der graphischen Kristallberechnung zu verwenden. Die darin seit längerem gewonnenen Erfahrungen mögen hier kurz bekanntgegeben werden.

Die graphische Kristallberechnung gipfelt meist in zwei Aufgaben: 1. Bestimmung der Grundelemente eines Kristalls und 2. Ermittlung der Indizes von Flächen, für die keine geeigneten oder ausreichenden Zonenverbände zur üblichen Berechnung vorliegen.

**Bestimmung der Grundelemente.** Für diese Aufgabe wird in der stereographischen Projektion eine zweifache Lösungsmöglichkeit angegeben<sup>1)</sup>. Beide Lösungswege sind aber wenig anschaulich. Im Anhang zu der kleinen Schrift über Kristallzeichnen<sup>2)</sup> wurde ein rein zeichnerisches Verfahren kurz angedeutet, das in diesem Zusammenhange eingehender behandelt werden möge.

Die einzig wirkliche Schwierigkeit bei Lösung der Aufgabe zeigt sich bloß im triklinen System, wo ein durchaus schiefwinkliges Achsenkreuz vorliegt. Die Aufgabe zerlegt sich in zwei Unteraufgaben: in die Bestimmung der Achsenrichtungen und in die Ermittlung der Grundabschnitte (Parameter) darauf.

Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , unter denen die Achsen gegenseitig geneigt sind, finden sich als Kantenwinkel an dem Endflächenparallelepiped (Fig. 1). Es genügt also eine unverzerrte zeichnerische Darstellung der Endflächen, um in diesen sofort die gesuchten Winkel ( $\alpha$  in 100,  $\beta$  in 010 und  $\gamma$  in 001) zu erhalten. Zu diesem Zwecke bedarf man der »zyklographischen Projektionen« der drei Endflächen, d. h. jener Großkreise, für die die End-

1) Vgl. hierzu § 6 und § 21 in H. E. Boekes »Anwendung der stereographischen Projektion ...«, Borntraeger, Berlin, 1911.

2) H. Tertsch: »Das Kristallzeichnen auf Grundlage der stereographischen Projektion«, Springer, Wien, 1935.

flächenprojektionen als Pole dienen<sup>1)</sup>. Werden nun für jede Endfläche als Zeichenebene durch Vermittlung des Flächenpoles als »Winkelpunkt« (vgl. a. a. O.) die Schnitte der beiden in dem Endflächenpol sich schneidenden Achsenzonen mit der zyklographischen Projektion dieser Endfläche in den Grundkreis übertragen, so ergeben die in den beiden Grundkreispunkten angelegten Tangenten die gesuchten Achsenrichtungen (Fig. 2).

Zur Bestimmung der Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ist die Konstruktion allerdings für jede der drei Endflächen gesondert zu führen, da ja diese Winkel voneinander unabhängig sind.

Für die Bestimmung der Grundparameter genügt dagegen die Verwendung von zwei Endflächen, um daraus schon alle Werte ( $a:b:c$ ) zu erhalten. Natürlich bedarf man dazu der Kenntnis der Grundpyramide, bzw. zweier Grundprismen. In dem Bilde der 100 z. B. handelt es sich um die Kante

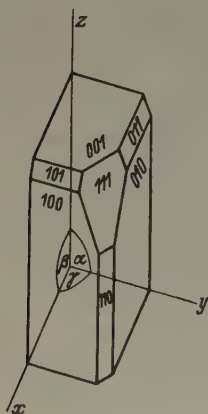


Fig. 1

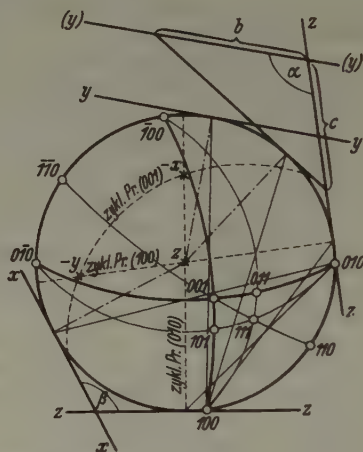


Fig. 2. Beispiel zur Bestimmung der Achsenrichtungen und Grundparameter.

gegen 111 (bzw. 011). Die Lage dieser Kante ergibt sich in entsprechender Weise durch Verlegung des Schnittes der Zone  $[100-111-011]$  mit der zyklographischen Projektion von 100 in den Grundkreis. Die Tangente in dem so erhaltenen Punkte liefert an den schon bestimmten Richtungen für  $y$  und  $z$  die Abschnitte  $b$  und  $c$  in einem beliebigen Maßstabe. Praktisch wird man den durch Parallelverschiebung beliebig veränderlichen Maßstab nicht zu klein wählen. Eine zweite Endfläche liefert dann die notwendige Ergänzung durch  $a$ , wobei je nach der gewählten Fläche einmal  $b$  (in 001) oder  $c$  (in 010) mit den schon gefundenen Werten gleichgemacht wird.

Je höher die Symmetrie des Kristalles, desto mehr vereinfacht sich die Konstruktion, da ja dann im wesentlichen nur mehr der zweite Teil der

1) Diese zyklographischen Projektionen von 100, 010, 001 müssen sich dabei in den Zonenpolen der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse schneiden. Verwendet man ein Wulffsches Netz, dann kann man allerdings in den zwischen den Polen der drei Achsen liegenden Winkeln die Werte  $(180 - \alpha)$ ,  $(180 - \beta)$  und  $\gamma$  direkt ablesen.

Aufgabe zu behandeln ist. Nur im trigonalen Systeme liegt bei der Millerschen Indizierung eine ähnliche Aufgabe vor, wie im triklinen. Doch ist hier insofern eine beträchtliche Vereinfachung, als infolge der Gleichheit der drei Achsen (Polkanten des Grundrhomboëders) die Bestimmung der Längen der Grundabschnitte gegenstandslos wird. Es ist nur einer der drei gleichen Polkantenwinkel zu bestimmen. Dabei wird eine Fläche des Grundrhomboëders als Zeichenebene benützt und dargestellt, wobei sich in der vorherbeschriebenen Art der Winkel  $\alpha$  sehr leicht ermitteln läßt.

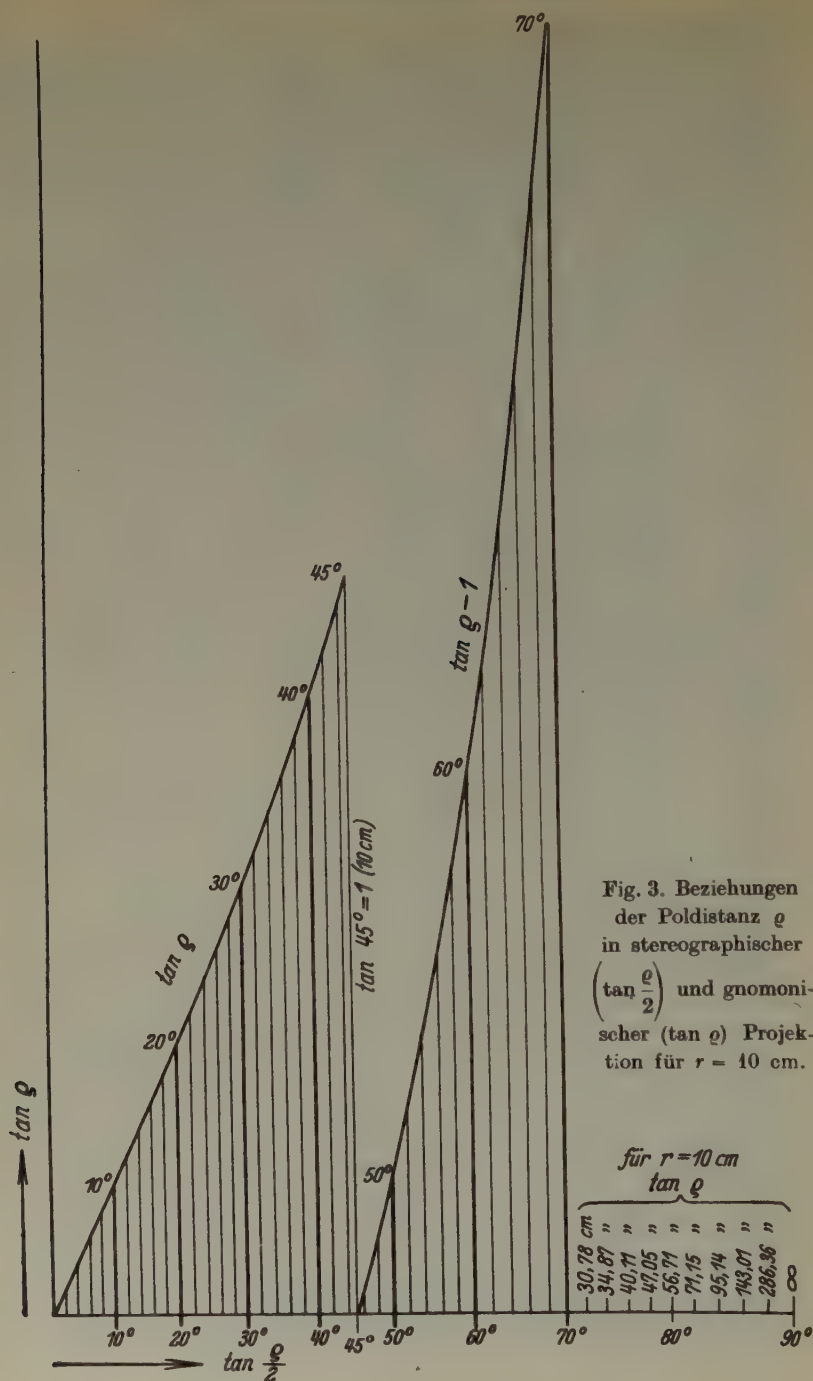
Indizierung von Flächen. Kommt man bei der Bestimmung der Grundelemente unbedingt mit den Mitteln der stereographischen Projektion aus, so ist das leider bei der zweiten Aufgabe nicht mehr der Fall. Selbst der streng stereographisch aufgebaute Lösungsversuch, wie ihn Boeke (a. a. O., § 22) angibt, führt nur zur Bestimmung des Weißschen Parameterverhältnisses der Fläche, die Indizes müssen aber erst daraus berechnet werden. Eine unmittelbare Indizierung ist stereographisch nicht möglich.

Hier hilft nun in höchst einfacher Weise die Koppelung mit einer entsprechend zugerichteten gnomonischen Projektion. Den bekannten, höchst einfachen Beziehungen zwischen stereographischer und gnomonischer Projektion zufolge<sup>1)</sup> ist es sehr leicht, jeden stereographisch gegebenen Flächenpol im gleichen Maßstabe gnomonisch zu übertragen. Das Azimut des Flächenpoles bleibt ja in beiden Projektionsarten streng gleich, nur die Mittelpunktsabstände (die Projektionen von  $\varrho$ ) ändern sich. Wenn es nun auch keine Schwierigkeiten macht, konstruktiv für jeden stereographischen Pol die gnomonische Lage zu bestimmen, ist es praktisch noch einfacher, durch Vermittlung eines geeigneten Nomogrammes die jeweilig zusammengehörigen Werte kurzerhand aufzusuchen.

Da die meisten genaueren stereographischen Projektionen von Kristallmessungen heute wohl mit dem Wulffschen Netz (10 cm Radius) ausgeführt werden, sei für den gleichen Maßstab in der Fig. 3 ein Diagramm gegeben, in dem die Mittelpunktsabstände der stereographischen Projektion ( $\tan \varrho/2$ ) mit jenen der gnomonischen Projektion ( $\tan \varrho$ ) durch eine Kurve verbunden sind. Aus Gründen der leichteren Wiedergabe der Kurve (die ja bekanntlich bis zu  $\tan 90^\circ = \infty$  wachsen sollte) wurden nur bis  $45^\circ$  ( $\tan 45^\circ = 1.0$ ) die wahren Tangentenwerte aufgetragen. Bei  $\tan 45^\circ$  müssen die Punkte genau auf den Einheitskreis (Grundkreis der stereographischen Projektion) fallen. Für größere Winkel wurde der um 1 ( $\tan 45^\circ$ ) verkleinerte Wert eingetragen, d. h. der Punkt liegt auf dem gegebenen Azimut noch um so viel außerhalb des Einheitskreises, als in dem Diagramm abgelesen werden kann. Daß bei dem immer rascheren Anwachsen der Tangentenwerte das Nomogramm nicht gut über  $70^\circ$  ausgedehnt werden kann, ist wohl selbstverständlich. Für größere Winkel müßten entsprechende Tafeln der Tangentenfunktion zu Hilfe genommen werden.

Es seien nun von einem triklinen Kristall (allgemeinster Fall) die Lage der Endflächen, der Grundpyramide (oder zweier Grundprismen) und einer weiteren (Pyramiden-) Fläche  $P$  nach  $\varphi$  und  $\varrho$  stereographisch projiziert

1) Vgl. H. E. Boeke: »Die gnomonische Projektion . . .«, Borntraeger, Berlin, 1913, § 1.





und die Achsen- bzw. Hauptprismenzonen gezogen. Für  $P$  sei kein Zonenverband bekannt.

Man trägt im Azimut von 001 den zugehörigen gnomonischen Wert ( $\tan \varrho$ ) auf. Die Zone [001–400] wird dann als Parallele zum Durchmesser des entsprechenden stereographischen Zonenkreises durch den gnomonisch projizierten Pol 001 hindurchgelegt. Gleich einfach ergibt sich die gnomonische Projektion der Zone [001–010].

Zieht man nun durch den gnomonisch übertragenen Pol der Grundpyramide 111 Parallele zu diesen beiden Achsenzonen, so schneiden diese darauf die Goldschmidtschen Werte  $p_0$  und  $q_0$  ab, d. h. man erhält die gnomonische Lage für 101 und 011<sup>1)</sup>. Die geradlinige Verbindung der gno-

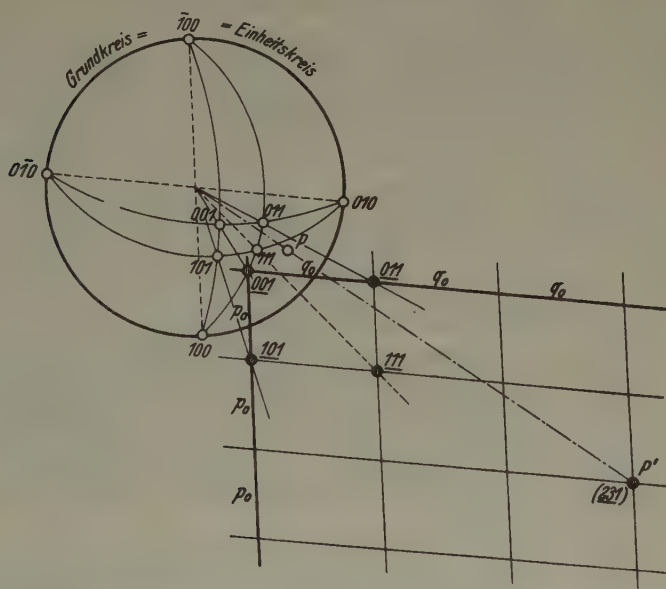


Fig. 4. Gnomonische Hilfsprojektion zur Indizierung von  $P$ . (Die gnomonischen Pole sind unterstrichen).

monischen Pole 001–111 gibt die Richtung zum Vertikalprisma 110. Mit diesen überaus leicht zu ermittelnden Grundmaßen läßt sich nun das Netz der gnomonischen Projektion nach allen Richtungen beliebig weit vervollständigen (Fig. 4).

Nun werde auch der Pol der zu indizierenden Fläche auf Grund der stereographischen Eintragung gnomonisch im gleichen Azimut festgelegt.

1) Im triklinen System gibt es eine ausgezeichnete Kontrolle für die Richtigkeit dieser Konstruktion. Es müssen nämlich unbedingt die stereographischen und gnomonischen Pole der gleichen Fläche immer im gleichen Azimut liegen. Die geradlinigen Verbindungen des Projektionsmittelpunktes mit den stereographischen Polen 101 und 011 müssen demnach auf den gnomonischen Achsenzonen die zugehörigen gnomonischen Pole erreichen.

Durch diesen gnomonischen Pol  $P'$  zieht man nun Parallele zu den Achsenzonen und erhält dann auf diesen Abschnitte, die in einfachen Verhältnissen zu den Grundwerten  $p_0$  und  $q_0$  stehen müssen. Durch die Werte  $pq_1$  ist aber die Indizierung der Fläche gegeben. Eine leichte Kontrolle über das Verhältnis von  $h:k$  allein gewinnt man, wenn man die Zonenlinie  $[001-P']$  weiter verfolgt, bis sie einen Netzpunkt trifft. Gleichzeitig ist damit auch jenes Vertikalprisma festgelegt, das der Zone  $[001-P]$  angehört<sup>1)</sup>.

Ist die Poldistanz ( $\angle \rho$ ) sehr groß, dann wird die einfache Übertragung in das gnomonische Netz recht schwierig und unsicher, da die unvermeidlichen Parallelverschiebungen auch bei genauer Arbeit zu Verzerrungen in den äußeren Netzteilen führen und schon geringe Fehler in der Eintragung des stereographischen Poles hinsichtlich Azimut und Poldistanz die übelsten Folgen nach sich ziehen.

Hier kann ein kleiner Umweg Hilfe schaffen. Man ziehe in der stereographischen Projektion die Zonen von  $P$  zu den kristallographisch festgelegten Flächen 101 und 011. Diese Zonen müssen kristallographisch möglich sein, da sie ja jeweils zwei kristallographisch gegebene Flächen verbinden. Die Durchstöße dieser Zonen mit der Grundzone (Grundkreis) gibt die Lage möglicher Vertikalprismen. Es ist nun sehr einfach, diese Prismen gnomonisch zu bestimmen. Man legt durch den gnomonischen Pol von 001 Parallele zu jenen Durchmessern der stereographischen Projektion, die zu den stereographisch neu gefundenen Prismen führen. Eine solche, durch 001 gehende Zonenlinie muß das gnomonische Netz in einem Netzpunkt treffen und durch diesen ist dann die Beziehung  $h:k$  ( $hp_0:kq_0$ ) und damit das Prisma  $hk_0$  bestimmt. Hat man aber die beiden vertikalen Hilfsprismen  $h_1k_1_0$  und  $h_2k_2_0$  festgelegt, dann gibt die übliche Zonenrechnung aus  $[h_1k_1_0-011]$  und  $[h_2k_2_0-011]$  die Indizierung der fraglichen Fläche.

Alle diese Konstruktionen vereinfachen sich noch sehr wesentlich, wenn wenigstens eine Zone bekannt ist, in der die zu indizierende Fläche liegt. Die Übertragung dieser Zone in die gnomonische Projektion hilft zur raschesten Lösung der Aufgabe.

Die beträchtlichen Vereinfachungen und Kontrollen, die sich bei höher symmetrischen Kristallen ergeben, bedürfen wohl keiner näheren Darstellung.

Ebenso einfach, wie sich durch Koppelung der beiden Projektionsarten die Indizierung unbekannter und nicht aus dem Zonenverband gegebener Flächen ermitteln läßt, ist auch die Lösung der gegenteiligen Aufgabe, nämlich die Bestimmung der Winkellage für eine nur durch die Indizes gegebene Fläche. Im gnomonischen Netz ist die Lage des durch Indizes gegebenen Flächenpoles sehr leicht und sicher festzustellen. Dieser gnomonische Flächenpol wird im gleichen Azimut stereographisch übertragen und in dieser Lage gestattet die Winkeltreue der stereographischen Projektion rasch und hinreichend genau die Ermittlung aller in Frage kommenden Winkel zu anderen Flächen.

1) Die sehr einfache Anpassung der Methode auf den Fall, daß statt der Grundpyramide zwei Grundprismen gegeben sind, bedarf wohl keiner besonderen Erläuterung.

Eingegangen am 28. Januar 1938.

## Bücherbesprechungen.

W. L. Bragg, *Atomic Structure of Minerals*. London, Humphrey Milford, Oxford University Press, 1937. 8 + 292 Seiten, 144 Abb. Preis geb. 48 sh.

Kein anderer als W. L. Bragg hätte dies Buch zu schreiben vermocht und die Mineralogen und Kristallographen werden ihm aufrichtig dankbar sein für die auf diese Darstellung und Zusammenfassung verwandte Mühe. Wer immer von Kristallstrukturen etwas verstehen will, wird sich mit dem Buch vertraut machen müssen und Viele werden daraus Fragestellungen für eigene Arbeit entnehmen. Es trifft sich so, als hätte der Verfasser, ehe er die Stätte seiner fruchtbaren Arbeit in Manchester verließ, die Summe aus seiner langjährigen Erfahrung auf dem Gesamtgebiet der anorganischen Strukturen in gedrängter Form niederlegen wollen. Tatsächlich ist der Plan zu dem Buch älter und sind Teile von ihm schon 1934 bei Gastvorlesungen in Cornell University entstanden — aber es ist bis Ende 1936 daran ausgearbeitet worden.

Nach einer musterhaft klaren und gedrängten Einführung in die Grundlagen der Strukturtheorie und der Röntgenmethoden befaßt sich das Buch mit der Schilderung der natürlichen, als Mineralien vorkommenden, anorganischen Strukturen, die röntgenmäßig erforscht sind. Für diesen Teil der Strukturwelt will das Buch nicht nur ein Bericht, sondern auch ein Verständnis vermittelnder Führer sein.

Bei einer solchen Aufgabe spielt die zeichnerische Darstellung natürlich eine wichtige Rolle. Neben den aus den Originalarbeiten oder dem Strukturbericht bekannten Bildern tritt hier eine neuartige, halbschematische Abbildungsform auf, die die Komplikation einer geraden und die Überdeckungen einer schrägen Parallelprojektion zu vermeiden sucht, indem zwar auf eine Grundfläche normal projiziert wird, aber die sich überdeckenden Atome aus ihren eigentlichen Lagen leicht verschoben werden, in einer in der Unterschrift jeweils erläuterten Weise. Dies Vorgehen scheint mir recht empfehlenswert für die Übersichtlichkeit und ich sehe in der Verzerrung des Gitters keinen schlimmen Nachteil. Wären wir doch auch beim Betrachten eines dreidimensional vor uns stehenden Modells nicht einen einheitlichen Standpunkt, sondern bewegen den Kopf bald hier- bald dorthin, um die Überdeckungen aufzuheben. Im Text findet sich bei den einzelnen Stoffen eine Analyse der Struktur, die die Bilder untereinander nach Möglichkeit in Beziehung setzt.

Die Einteilung ist die übliche chemische: Elemente, Halide, Sulfide, Oxyde, Salze von sauerstoffhaltigen Säuren, Silikate. Ohne die Beschränkung auf Mineralien — die in diesem Sinn bedauert werden muß — wäre das Buch eine allgemeine anorganische Kristallchemie. Da auf die Eigentümlichkeit der Mineralien als solcher eigentlich wenig eingegangen wird, so bleibt an der Begrenzung etwas Künstliches, das die volle Entfaltung des Stoffes stört, etwas historisch Bedingtes, genau wie bei den Sammlungen von Kristallen in den Museen, die selten über die Mineralien hinausgehen und nie für Kristalle allgemein eine Vollständigkeit anstreben.

Am eindrucksvollsten und am reifsten in der Durchführung einer Systematik ist der Abschnitt über die Silikate. Hier ist es durch die Forschungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter und Schüler gelungen einen Modellbau der Kristallchemie zu errichten, der für die anderen, noch weit zurückstehenden Teile das Vorbild ist. Die 130 Seiten, die den Silikaten gewidmet sind, zeigen nicht nur wie fruchtbar der Bragg'sche Grundgedanke als Aufbauprinzip ist, sondern auch, mit welcher erstaunlichen Schnelligkeit sich ein so hochspezialisiertes Gebiet innerhalb von 10 Jahren entwickeln kann. In diesem Teil sind am meisten Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften zu finden; auch Angaben über röntgenographische Desiderata finden sich hier des öfteren.

So ist dies dem Mineralogen gewidmete Buch nicht nur diesem, sondern auch dem Kristallographen voll Anregung und Belehrung und er wird mit dem befriedigenden Gefühl davon Abschied nehmen, daß trotz aller Leistungen seit 25 Jahren dies Gebiet noch voll von Problemen steckt!

P. P. Ewald.

**Hans Hellmann, Einführung in die Quantenchemie.** Leipzig u. Wien, Franz Deuticke, 1937. 350 Seiten. Preis brosch. RM. 20.—, geb. RM. 22.—.

Der Verfasser, Professor am Karpow Institut für physikalische Chemie in Moskau, hat seit einer Reihe von Jahren in den Fachzeitschriften quantenmechanische Arbeiten zur Theorie der chemischen Bindung und des festen Körpers veröffentlicht, die sich durch das Herausarbeiten des physikalischen Gedankens der Näherungsmethoden auszeichnen. Sein Buch faßt die von ihm benutzten und mit entwickelten Methoden zu einem Lehrbuch zusammen, dessen Ziel, eine Einführung in die Quantenchemie zu sein, dem von Paulings vor einiger Zeit hier besprochenen Einführung in die Wellenmechanik gleicht. Beide Bücher geben bewußt von der allgemeinen Quantenmechanik nur den für die Quantenchemie benötigten Ausschnitt, unterscheiden sich jedoch sachlich und formell grundlegend, wobei Paulings Buch das allgemeinere gehaltene, Hellmanns Buch das weiter in Einzelheiten vordringende und methodisch einheitlichere, aber auch einseitigere ist. Einführend ist Hellmanns Buch insofern, als vom Leser keine Allgemeinbildung in Wellenmechanik verlangt wird, sondern die Interpretation der wellenmechanischen Rechnungsform durch Vergleich mit den Vorstellungen der klassischen Statistik geschieht. Hierzu legt das erste Kapitel eine vorzügliche Grundlage durch die starke Betonung der als kinetische Energie der Elektronen interpretierten wellenmechanischen Glieder.

Über Inhalt und Aufbau des Buches mögen einige Kapitelüberschriften Auskunft geben:

- III. Die freien Atome.
- IV. Das Valenzschema der Chemie.
- V. Die v. d. Waalsschen Kräfte.
- VII. Die Theorie der chemischen Valenz als Vielelektronenproblem.
- VIII. Die Wechselwirkung von bewegten Elektronen und Molekülen.

Wenn schon trotz des Bestrebens, elementar zu bleiben, beim Leser eine gewisse Ausdauer und Hingabe vorausgesetzt wird, so wird doch der Student



und Neuling, der das Gebiet unter der Führung der Hellmannschen einheitlichen Methode kennenlernt, für diese Leistung durch ein ehrliches physikalisches Verständnis, das er gewinnt, gelohnt werden.

P. P. Ewald.

---

### Berichtigung zum Strukturbericht II.

Im organischen Teil des Strukturberichtes II (1928—32) hat sich auf S. 880, im Referat über die Arbeit von F. D. Miles über Quecksilberfulminat, leider ein Irrtum eingeschlichen. Die Formel des Quecksilberfulminates soll richtig  $Hg(CNO)_2$  anstatt  $Hg(CNO)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  heißen und an Stelle der beobachteten Formen {110}, {010} und {001} soll richtig {111}, {010} und {001} stehen.

Herrn Hanns Georg Otto, der mich freundlichst darauf aufmerksam machte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

H. Philipp.

---

## Strukturbericht:

### 13. Titelsammlung.

(16. Januar 1938 bis 15. März 1938.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von

W. F. Aljawdin (Leningrad), J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid),  
C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),  
G. R. Levi (Pavia) und L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

#### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

##### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

Ch. S. Barrett, The stereographic projection. *Metals Techn.* **4** (1937) T. P. 849, 30 pp.; *Trans. Am. Inst. Met. Engr.* **124** (1937) 29–58 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 104].

M. Blanc et J. Weigle, Réflexions simultanées des rayons X et excitation indirecte. *Helv. physica Acta* **10** (1937) 495–506, 3 Fig.

M. Blanc et J. Weigle, Réflexions simultanées et action détournée. *Arch. Sci. physiques nat. Genève* [5] **19** (1937) 136–137.

□ A. K. Boldyrew und W. W. Doliwo-Dobrowolski, Die Bestimmung von Kristallen. Bd. I, Teil I: Einführung. *Tetragyre Syngonie. Leningrad-Moskau: Onti*: 1937, 438 S., Rbl. 15.— [zit. nach CZ. **109** (1938) I, 288].

□ L. Brillouin, La structure des corps solides dans la physique moderne. *Coll. Actual. sci. et industr. No. 549*. Paris: Hermann et Cie., 56 p, 18 frs. [zit. nach CZ. **109** (1938) I, 542].

M. J. Buerger and J. S. Lukesh, Wallpaper and atoms. *Technology Rev. (Cambridge, Mass.)* **39** (1937) 338–343, 29 Fig. — *Theor. geom. Abh.*

B. Cabrera, Dia- et paramagnétisme et structure de la matière. *Coll. Actual. sci. et industr. Nr. 562*. Paris: Hermann et Cie. 1938, 82 p. 20 frs. [zit. nach CZ. **109** (1938) I, 1548].

G. H. Cameron and A. L. Patterson, The X-ray determination of particle size. *Sympos. radiogr. X-ray diffr. meth. ASTM.* 1936 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 36].

Y. Cauchois et H. Hulubei, Raies blanches et noires non caractéristiques dans les spectres de rayons X obtenus par diffraction cristalline. *C. R. Acad. Sci. Paris* **206** (1938) 181–184, 1 Fig.

J. A. Chalmers, The reflexion of  $\beta$ -rays. *Phil. Mag.* [7] **25** (1938) 322–334, 3 Fig.

E. U. Condon, Immersion of the Fourier transform in a continuous group of functional transformations. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **23** (1937) 158–164. — *Math. Abh.*

W. P. Davey, Chemical analysis by X-ray diffraction methods. *Sympos. radiogr. X-ray diffr. meth. ASTM.* 1936, 284–296 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 36].

P. Debye, Wege der modernen Forschung in der Physik. *Stahl Eisen* **58** (1938) 1–8, 13 Fig. — *Überblick.*

V. Dolejšek et M. Jahoda, Sur les variations du réseau des cristaux piézo-électriques produites par une tension électrique statique. C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 113—115.

V. Dolejšek et M. Teyerle, Sur la focalisation des rayons X au moyen d'un cristal à incurvation variable. C. R. Acad. Sci. Paris 205 (1937) 605—607.

J. E. Dorris, C. Frondel, W. C. Güssow, V. M. Lopez, C. S. Lord, W. Parrish and J. A. Shimer, Atomic packing models of some common silicate structures. Amer. Min. 23 (1938) 65—84, 16 Fig.

L. A. Du Bridge, The physics of solids. Rev. sci. Instr. 9 (1938) 1—5, 2 Fig. — *Überblick*.

W. M. Dukelski, Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum der Röntgenstrahlen einer dünnen Aluminium-antikathode. Physik. J. [A] J. exp. theor. Physik 7 (1937) 279—292 [russ.; zit. nach RB. 9 (1938) H. 1, S. 1].

J. W. D. Du Mond, Does the formula for the Rydberg constant require revision? Physic. Rev. [2] 52 (1937) 1251.

R. Extermann et J. Weigle, Réflexion de Bragg sur un milieu perturbé par des ultra-sons. Arch. physiques nat. Genève [5] 19 (1937) 142—144.

A. E. Fersman, Études dans le domaine de la coloration des minéraux. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 17 (1937) 201—204. — *Beziehung zur Struktur*.

Chr. Finbak, Rotation in Moleküllgittern. Tidsskr. Kjemi Bergves. 17 (1937) 145—146 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1077].

□ C. Gottfried, Strukturbericht Band IV, 1936, Heft 1 [Z. Kristallogr. (A), Ergänzungsband 4]. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 460 S., 1938, Preis RM. 13.60. — *Typenbeschreibung, Beginn der Referate des anorganischen Teiles*.

□ C. Gottfried, Strukturbericht Band IV, 1936, H. 2 [Z. Kristallogr. (A), Ergänzungsband 4]. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1938. — *Referate zum anorganischen und zum Legierungsteil; Typenbeschreibung der organischen Verbindungen*.

H. Hauptmann, Importance of the coördination number in the structure of silicon compounds. Rev. brasil. chim. (São Paulo) 4 (1937) 180—182 [zit. nach CA. 82 (1938) 71<sup>a</sup>].

□ W. Heitler, The quantum theory of radiation. Oxford at the Clarendon Press, 252 pp. 1936.

A. v. Hippel, Electric breakdown of solid and liquid insulators. J. appl. Physics 8 (1937) 815—832, 34 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

K. N. Ivanov and O. K. Kudra, Cathode precipitates formed at high current density. J. Phys. Chem. 6 (1935) 469—477 [russ.; zit. nach BCA. A I, 1937, 603].

H. A. Jahn, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. II-Spin degeneracy. Proc. Roy. Soc. London [A] 164 (1938) 117—131, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

K. Juris, Radiographische Versuche mit der primären  $\beta$ -Strahlung des Radiums. Fortschr. Geb. Röntg. 56 (1937) 347—350, 7 Fig.

H. F. Kaiser, Inter-granular surfaces and volumes. Metals Alloys 9 (1938) 23—26, 4 Fig. — *Beziehung zu Paralleloedern*.

□ J. Killian, Der Kristall. Das Geheimnis des Anorganischen. 1937, 346 S., 74 Abb. P. Zsolnay Verlag. Berlin—Wien—Leipzig. RM. 5.50.

P. Kirkpatrick, Double scattering of polarized X-rays. Physic. Rev. [2] 52 (1937) 1201—1209, 3 Fig. — *Theor. Abh.*

J. G. Kirkwood, Order and disorder in binary solid solutions. J. chem. Physics 6 (1938) 70—75.

W. Klemm, Einige Bemerkungen zur Atomvolumen-Kurve. *Chem.-Ztg.* **62** (1938) 97–100, 5 Fig.

E. Koch und C. Wagner, Der Mechanismus der Ionenleitung in festen Salzen auf Grund von Fehlordnungsvorstellungen. *I. Z. physik. Chem. [B]* **38** (1937) 295–324, 10 Fig.

M. Kohler, Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von zweiwertigen Metallen kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur. *Physik. Z.* **39** (1938) 9–23, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

M. Kohler und M. v. Laue, Berichtigung zu Arbeiten über die dynamische Theorie der Röntgeninterferenzen. *Ann. Physik* [5] **30** (1937) 752.

□ H.W. Kohlschütter, Anorganische Chemie. Quelle u. Meyer, Leipzig. 176 S., 1937.

L. Landau, The scattering of X-rays by crystals with variable lamellar structure. *Physik. Z. Sowjetunion* **12** (1937) 579–585. — *Theor. Abh.*

M. St. Livingstone, F. Genevese and E. J. Konopinski, The excitation of characteristic X-rays by protons. *Physic. Rev.* [2] **51** (1937) 835–839, 4 Fig.

F. Machatschki, Kristallchemie nichtmetallischer anorganischer Stoffe. Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1927–1936. *Naturwiss.* **26** (1938) 67–77, 86–94, 18 Fig. — *Überblick.*

M. Marue, Röntgenstrahlinterferenz vom geometrischen Standpunkt aus. *Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. vol. Honda 1936*, 99–112 [zit. nach *CZ.* **108** (1937) I, 4604].

D. Morduchai-Boltovskoi, Die Geometrie der Radiolarien. *Les Œuvres Sci. de l'Univ. d'État, Rostoff sur Don*, livr. 1936, VIII, 1–88 russ., 89–91 dtsh., 54 Fig. — *Geom. Abh.*

B. Mrowka, Über den Einfluß der Kristallgitterstruktur auf die Glühemission. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **18** (1937) 408.

T. Neugebauer, Über die Ionen-deformation im Wurtzitgitter. *Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.* **55** (1937) 403–409 [zit. nach *CZ.* **109** (1938) I, 20].

T. Neugebauer, A van der Waals-erök számítása. — Über die van der Waals'schen Kräfte. *Math.- u. naturw. Anz. d. Ung. Akad. d. Wiss.* **55** (1937) 410–431 [zit. nach *N. Jahrb. Min. Ref.* **I**, 1937, 428].

P. Niggli, Naturerkenntnis und Naturgestaltung (Morphologisch-tektonische Naturwissenschaft). — *Neue Schweizer Rundschau [NF]* **5** (1938) 601–617.

H. Ott, Röntgeninterferenzen selbstleuchtender Kristalle. *Ann. Physik* [5] **31** (1938) 264–288, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

M. Planck, Zum 25jährigen Jubiläum der Entdeckung von W. Friedrich, P. Knipping und M. v. Laue. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **18** (1937) 77–80.

J. M. Robertson, Bond character and interatomic distance. *J. chem. Soc. London* **1938**, 131–138, 5 Fig. — *Überblick.*

I. Schaacke, Zwillingsbildung als gittergeometrisch - zahlentheoretisches Problem mit Anwendung auf einige reale Fälle. III. *Z. Kristallogr. [A]* **98** (1937) 281–298, 13 Fig. — *Anwendung auf Fluorit und Pyrit.*

□ G. S. Shdanow, Einführung in die röntgenographische Strukturanalyse. Elemente der Kristallographie. Moskau: Steklogr. MGU. **1937**, 55 S. [zit. nach *CZ.* **109** (1938) I, 558].

S. S. Sidhu, The calculation of interplanar spacings of crystal systems by vectors. *Indian J. Physics* **20** (1938) 349–357. — *Theor. Abh.*

S. C. Sirkar, On the intensities of Raman lines due to lattice oscillations. *Indian J. Physics* **20** (1938) 343–348, 2 Fig.

H. W. B. Skinner, and J. E. Johnstone, Soft X-ray bands from dilute



alloys. Proc. Cambridge phil. Soc. **34** (1938) 109—114.

□ Ch. Ph. Smyth, Dielectric constant and molecular structure. 224 pp., 34 fig. (Amer. Chem. Soc. Mon.), Reinhold Publ. Corp., New York. \$ 4.00.

I. N. Stranski, Zur Bestimmung der Reichweite der zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen wirksamen Kräfte auf Grund von Kristallwachstumsformen. Z. physik. Chem. [B] **88** (1938) 451—460, 4 Fig.

M. Tanaka and I. Nonaka, Production of X-rays by high speed argon ions. Proc. phys. math. Soc. Japan [3] **20** (1938) 33—51, 12 Fig.

F. Tyrén, Die *L*-Reihe in den Röntgenspektren der Elemente 32 *Ge* bis 49 *K*. Ark. Mat., Astr. och Fysik **25 A** (1937) N:o 32, 11 S., 4 Fig.

G. Veszi, Beugung von Thallium- und Cadmiumatomstrahlen an Oberflächen. Z. physik. Chem. [B] **88** (1938) 424—426, 2 Fig.

C. Wagner, Über die modellmäßige Deutung der Platzwechselvorgänge metallischer Phasen. Z. physik. Chem. [B] **88** (1937) 325—348, 8 Fig.

□ E. Walter, Unser naturwissenschaftliches Weltbild. 84 Abb., 1938. M. Niehans-Verlag, Zürich-Leipzig.

J. Weigle, Biréfringence d'un milieu atomiquement stratifié. Arch. Sci. physiques nat. Genève [5] **19** (1937) 137—140.

Weng Wen-Po, On the atomic forces of solid state. Part VII. Philos. Mag. [7] **25** (1938) 111—129. — *Theor. Abh.*

M. Yamada, Y. Abe and I. Tesima, On the determination of the grain size of the fine crystalline powder. Sci. Rep. Tôhoku Univ. [4] **1936**, 67—71 (Honda-Festband).

□ H. Zassenhaus, Lehrbuch der Gruppentheorie. Bd. 1 (Hamburger math. Einzelschr. H. 21). 8 vo., 151 S., B. G. Teubner, Leipzig-Berlin, 1937, R.M. 4.—.

## 2. Quasikristalline Substanzen.

G. L. Clark, E. Wolthuis, and W. H. Smith, X-ray diffraction patterns of sol, gel, and total rubber when stretched and when crystallized by freezing and from solutions. J. Res. Nat. Bur. Standards **19** (1937) 479—491, 10 Fig.

J. Hoffmann, Bestrahlungsveränderungen bei Quarzen und verschiedenen Gläsern. Glastechn. Ber. **14** (1936) 281—286, 4 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

A. Lebedev, X-ray analysis of the structure of glasses. Bull. Acad. Sci. URSS., sér. physique **1937**, No. 3, russ. 381—388, 6 Fig., engl. 388—389. — *Untersuchungen an  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläsern.*

G. T. Morgan, N. J. L. Megson, and E. L. Holmes, Organic glasses. J. Soc. Glass. Techn. (Trans.) **20** (1936) 19 bis 34. — *Überblick; Beziehung zur Struktur.*

□ W. W. Wargin, K. S. Jewstropjew, K. A. Krakau, I. M. Prok und A. I. Stosharow, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Glas und ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Moskau-Leningrad: Gislepprom. **1937**, 199 S. Rbl. 5.50 [russ.; zit. nach CZ. **109** (1938) I, 1642].

## 3. Flüssigkeiten.

V. Danilov, Roentgenographic investigation of simple liquids and double liquid systems. Bull. Acad. Sci. URSS., sér. physique **1937**, No. 3, 378—379.

B. S. Dshelepov, Untersuchung der Streuung der Röntgenstrahlen durch Flüssigkeiten. Physik. J. [A] J. exp. theor. Physik **7** (1937) 61—67 [russ.; zit. nach RB. **9** (1938) H. 1, S. 1].

H. Rehak und H. A. Stuart, Modellversuche zum Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten und hochverdichteten Gasen. Physik. Z. **38** (1937) 1027 bis 1031, 4 Fig.

F. H. Trimble, The effect of temperature on the atomic distribution in liquid sodium. Physic. Rev. [2] **53** (1938) 203 (Vortragsreferat).

## 4. Apparate und Methodik.

G. I. Axenow, Zur Frage über die Fokussierung nach Kurdjumow (Schliff-methode). J. techn. Physik 6 (1936) 1935—1936 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 540].

G. W. Brindley, Eine Analyse der Breite und der Form von Röntgenlinien, die durch Reflexion an flachen Pulverschichten erhalten werden. Proc. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. 3 (1937) 353—368 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 540].

G. W. Brindley, and P. Ridley, Atomic scattering factors of aluminium, potassium chloride and copper for X-rays. Proc. phys. Soc. London [A] 50 (1938) 96—107, 2 Fig.

G. W. Brindley, and F. W. Spiers, The measurements in absolute units of the intensities of X-ray reflections from crystalline powders. Proc. phys. Soc. London [A] 50 (1938) 17—29, 3 Fig. — *Methodisches*.

H. L. Brose und E. H. Molesworth, Der Vergleich von Röntgenintensitäten mit Hilfe von Zeitmessungen. Brit. J. Radiol. [N. S.] 10 (1937) 427—429 [zit. nach RB. 9 (1938) H. 2, S. 10].

H. L. Brose und E. H. Molesworth, Photographische Methode zum Vergleich der Intensitäten von Röntgenstrahlen. Brit. J. Radiol. [N. S.] 10 (1937) 55—59 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 10, 3].

W. G. Burgers, J. J. A. Ploos van Amstel, Lecture room demonstration of electron-optical crystal patterns. Nature, London 141 (1938) 370.

E. Dershem, Radiography of thin microtome sections by means of fluorescence X-radiation. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 202 (Vortragsreferat).

J. Dosse, Die Elektronenverteilung im Brennfleck von Röntgenröhren. Arch. Elektrotech. 31 (1937) 534—544; Diss. T. H. Berlin [zit. nach RB. 9 (1938) H. 2, S. 10].

A. D. Evseev, Vacuum X-ray spectro-

graph and recording microphotometer. Zavodskaya Lab. 6 (1937) 1284—1287 [zit. nach CA. 32 (1938) 859<sup>1</sup>].

L. K. Frevel, A new focusing method for X-ray powder spectroscopy. Rev. sci. Instr. [N. S.] 8 (1937) 475—477, 4 Fig. — *Aufnahme an Mg*.

A. Goetz, Röntgenographische Untersuchungen bei tiefen und hohen Temperatur. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 18 (1937) 112.

A. Goetz, Röntgen-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 18 (1937) 113.

A. Hentsch, Die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Spannung. Diss. Dresden. 1936, 35 S.

W. F. de Jong und J. Bouman, Das Photographieren von reziproken Kristallnetzen mittels Röntgenstrahlen. Z. Kristallogr. [A] 98 (1938) 456—459, 2 Fig.

K. H. Kingdon and H. E. Tanis, Jr., Experiments with a condenser discharge X-ray tube. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 128—134, 6 Fig.

F. Miller, Jr., L. G. Parrat, On the determination of single crystal X-ray diffraction patterns from two-crystal spectrometer rocking curves. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 200.

C. M. Olson and W. C. Pierce, A vacuum spectrograph for X-rays. Rev. sci. Instr. [N. S.] 8 (1937) 147—150, 4 Fig.

H. Seemann, Kikuchi-Kosselsche Mischdiagramme und Seemann'sche Weitwinkeldiagramme von Glimmer. Physik. Mitt. Nr. 41. Verlag: Bär u. Bartosch, Freiburg i. Br., 1938, 4 S., 4 Fig.

B. B. Watson, Development of a curved quartz crystal X-ray spectrograph and a determination of the grating constant of quartz. Rev. sci. Instr. [N. S.] 8 (1937) 480—485, 4 Fig.

C. Weyl, S. R. Warren, Jr., and D. B. O'Neill, An investigation of X-ray films and developing solutions. *Radio-logy* 29 (1937) 64–78.

E. O. Wollan, A simplified method of obtaining the integrated intensity from X-ray powder photographs. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 208–209 (Vortragsreferat).

### 5. Elektronenbeugung.

G. L. J. Bailey, S. Fordham and J. T. Tyson, The surface structure of liquid mercury. *Proc. physic. Soc. London* [A] 50 (1938) 63–69, 7 Fig. — *Elektronenbeugung*.

C. S. Barrett, Electron diffraction. A new tool for research. *Metal Progress* 32 (1937) 655–660 [zit. nach CA. 32 (1938) 38<sup>3</sup>].

J. Y. Beach and D. P. Stevenson, The electron diffraction investigation of the molecular structures of ketene and thiophosphoryl chloride. *J. chem. Physics* 6 (1938) 75–80, 3 Fig. — *Abstände, Winkel*.

H. Boersch, Über Bänder bei Elektronenbeugung. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 18 (1937) 109.

H. Boersch, Über Bänder bei Elektronenbeugung. *Physik. Z.* 38 (1937) 1000–1004, 4 Fig.

W. G. Burgers, J. J. A. Ploos van Amstel, Electron-optical observation of the transition of  $\alpha$ - into  $\beta$ -zirconium. *Nature, London* 141 (1938) 330, 3 Fig.

E. David, Bemerkung zur Arbeit: »Über die Polarisierung der Elektronen bei der Streuung an Kristallen«, von V. Weißkopf. *Z. Physik* 105 (1937) 747–749.

G. Haß, Struktur und Optik aufgedampfter Metallschichten. *Ann. Physik* [5] 31 (1938) 245–263, 17 Fig. — *Elektronenbeugung*.

T. Iimori, A study of oxide films

formed on heated iron. *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res.* 34 (1937) 60–67, 4 Fig. — *Untersuchung mittels Elektronenbeugung*.

H. Katz, Durchgang langsamer Elektronen (0 bis 200 Volt) durch Metallfolien. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 18 (1937) 105.

F. Kirchner, Über das Verhalten eines Elektronenbündels einheitlicher Geschwindigkeit nach der Durchdringung einer dünnen Folie. *Ann. Physik* [5] 30 (1937) 683–687, 2 Fig. — *Aufnahmen an dünner NaCl-Schicht*.

M. v. Laue, Die Erkennung submikroskopischer Kristallflächen im Elektronenbeugungsbild. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 18 (1937) 81.

C. H. Mac Gillavry, Eine Abschätzung der Länge der aliphatischen Kohlenstoffbindung. *Z. Kristallogr.* [A] 98 (1938) 407–410, 3 Fig.

L. R. Maxwell and V. M. Mosley, The nuclear separation of the  $Te_2$  molecule by electron diffraction. *Physic. Rev.* [2] 51 (1937) 684 (Vortragsreferat).

M. Rouault, La structure de la molécule de  $GeBr_4$ . *C. R. Acad. Sci. Paris* 206 (1938) 51–52. — *Abstände*.

H. Saegusa and K. Kichuchi, On the scattering of fast electrons by thin foils of beryllium. *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* [1] 1936, 72–79 (Honda-Festband).

J. J. Trillat et S. Oketani, Étude de la structure du soufre au moyen des rayons cathodiques. *Z. Kristallogr.* [A] 98 (1937) 334–343, 14 Fig. — *Gitterkonstanten; Übergang von 3- zu 2-dim. Kristall*.

G. Veszi, Beugung von Thallium- und Cadmiumatomstrahlen an Oberflächen. *Z. physik. Chem.* [B] 38 (1938) 424–426, 2 Fig.



## II. Spezieller Teil.

## 1. Elemente. Legierungen.

O. Årstad und H. Nowotny, Röntgenographische Untersuchungen im System  $Mn-P$ . Z. physik. Chem. [B] 88 (1937) 356–358, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und wahrscheinliche Raumgruppe von  $Mn_3P$  und  $Mn_2P$ .*

W. L. Bragg, H. Lipson, Structure of metals. Nature, London 141 (1938) 367–368.

G. W. Brindley, and P. Ridley, Atomic scattering factors of aluminium, potassium chloride and copper for X-rays. Proc. phys. Soc. London [A] 50 (1938) 96–107, 2 Fig.

A. Brüchanow, Kristallographische Gesetzmäßigkeiten der allotropen Umwandlungen von  $\alpha$ - in  $\gamma$ -Eisen. Techn. Physics USSR. 4 (1937) 414–424 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 541].

W. G. Burgers, J. J. A. Ploos van Amstel, Electron-optical observation of the transition of  $\alpha$ - into  $\beta$ -zirconium. Nature, London 141 (1938) 330, 3 Fig.

S. J. French, The science of alloy building. Sci. American 49 (1938) 78–80, 9 Fig. — *Überblick.*

L. K. Frevel, A new focusing method for X-ray powder spectroscopy. Rev. sci. Instr. [N. S.] 8 (1937) 475–477, 4 Fig. — *Aufnahme an Mg.*

I. S. Gajew und R. S. Ssokolow, Legierungen des Systems Eisen-Beryllium. Metallurgist 12 (1937) 42–48 [russ.; zit. nach CZ. 108 (1937) II, 3723].

M. L. V. Gayler und C. Wainright, Alloys of iron research. Part XII. — Note on the  $\beta_M$  transformation in manganese-rich iron-manganese alloys. J. Iron Steel Inst. London, Adv. copy No. 5 (1937) 5 pp. [zit. nach MA. 9 (1938) MA 40].

H. J. Gough, Deformation and fracture as revealed by X-rays. Iron Steel Ind. 10 (1937) 391–392; Engineer

168 (1937) 520 [zit. nach MA. 9 (1938) 107].

H. J. Gough and W. A. Wood, The crystalline structure of steel at fracture. Proc. Roy. Soc. London [A], Abstr. 164 (1938) S8–S9.

V. Gridnev, Reasons for high mechanical properties of  $Cr-Mo$  steel. Teoria i Pract. Met. 1937, 70–80 [russ.; zit. nach MA. 9 (1938) MA 113].

H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Studien über chemische Bindung mittels Fourier-Analyse. Naturwiss. 26 (1938) 29–31, 6 Fig. — *Untersuchungen an NaCl, Diamant und  $C_6H_{12}N_4$ .*

G. Hägg, Röntgenografiska och mikroskopiska studier över det nitrerade skiktet i nitrer stål (X-ray and micrographic studies on the nitrided layer in nitriding steels). Jernkontorets Ann. 121 (1937) 199–218 [zit. nach MA. 9 (1938) MA. 105].

H. Haraldsen, Die Phasenverhältnisse im System Chrom-Schwefel. Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937) 372, 6 Fig. — *Gitterkonstanten der Phasen: Cr; 33.33, 47.4, 48.7, 50.0 ( $\alpha$ -Phase), 52.4, 53.4, 53.5, 53.9, 54.2, 54.55 ( $\alpha$ -B-8-Struktur), 54.55, 55.55, 57.1, 58.33 ( $\beta$ -Phase), 59.7 ( $\beta$ -B-8-Struktur) Atom % S.*

H. Haraldsen und A. Neuber, Magnetische und röntgenographische Untersuchungen am System Chrom-Tellur. (Magnetochemische Untersuchungen. XXVII.) Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937) 353–371, 6 Fig. — *Gitterkonstanten der Phasen: CrTe, 58.33 Atom-% Te, 60.0 Atom-% Te; Debyeogramme von Phasen mit 33.33%, 41.2%, 50.0, 52.4, 54.55, 57.1, 58.33, 60.0 und ~63 Atom-% Te.*

D. R. Hartree und W. Hartree, Self-consistent field with exchange for calcium. Proc. Roy. Soc. London [A] 164 (1938) 167–191, 2 Fig. — *Ergebnisse für  $Ca^{2+}$ .*



- U. Hashimoto, The Co-Cu equilibrium diagram. Nippon Kinzoku Gakukai-Si. 1 (1937) 49–25 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 106].
- G. Haß, Struktur und Optik aufgedampfter Metallschichten. Ann. Physik [5] 31 (1938) 245–263, 17 Fig. — *Elektronenbeugung*.
- M. H. Hey, A re-examination of cliftonite. Amer. Min. 23 (1938) 424 (Vortragsreferat).
- G.-A. Homès, M. Brunin et P. Duwez, Sur l'état de dislocation des cristaux métalliques écrouis. Bull. Cl. Sci., Acad. Roy. Belg. [5] 23 (1937) 653–658, 9 Fig. — *Pulveraufnahmen*.
- K. R. van Horn, The constitution of alloys. Sympos. radiogr. X-ray diff. meth. ASTM 1936, 230–283 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 35].
- A. Hultgren and O. Edström, Om en speciell struktur hos cementit, som utskilts ur austenit (A special structure in cementite separating from austenite). Jernkontorets Ann. 121 (1937) 463–476 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 105].
- W. Hume-Rothery, On the nature of intermetallic compounds of the type  $Mg_2Sn$ . Phil. Mag. [7] 25 (1938) 335–339.
- A. Iandelli e E. Botti, Sulla struttura cristallina dei composti delle terre rare con i metalloidi del V gruppo. — Composti 1:1 col bismuto. Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. sci. fis. etc. [6] 26 (1937–XV) 233–238, 3 Fig. — *Gitterkonstanten von LaBi, CeBi und PrBi*.
- C. W. Jacob and B. E. Warren, The crystal structure of uranium. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 408 (Vortragsreferat). — *Vollständige Bestimmung*.
- C. W. Jacob and B. E. Warren, The crystalline structure of uranium. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 2588–2594, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.
- G. E. M. Jauncey, Variation of characteristic temperature with the temperature of zinc crystals. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 203 (Vortragsreferat).
- H. Katz, Durchgang langsamer Elektronen (0 bis 200 Volt) durch Metallfolien. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 18 (1937) 105.
- M. Kawakami, On the equilibrium diagram of the aluminium-magnesium system. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ., 1. ser., 1936, 727–747.
- K. Kawamura, On the mechanism of age hardening in copper-beryllium alloys. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ., 1. ser., 1936, 702–714. — *Gitterkonstanten*.
- M. Kohler, Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von zweiwertigen Metallen kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur. Physik. Z. 39 (1938) 9–23, 4 Fig. — *Theor. Abh.*
- S. N. Konobejewski und W. P. Tarassowa, Das Zustandsdiagramm und die Umwandlung bei Zerfall der festen Lösung  $\alpha$  der Kupferzinnlegierung. J. physik. Chem. 9 (1937) 681–692 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 21].
- S. T. Konobejewski, W. P. Tarassowa und A. A. Stepanowa, Röntgenographische Bestimmung der Grenzlöslichkeit der  $\alpha$ -Phase im ternären System Kupfer-Zinn-Zinn bei niedrigen Temperaturen. J. physik. Chem. 9 (1937) 693–703 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 21].
- G. Kubaschewski, Die Löslichkeit von Gasen in Metallen. Z. Elektrochem. 44 (1938) 152–167. — *Überblick*.
- L. Loskiewicz, X-ray examination of a brass cartridge case. J. Inst. Metals 62 (1938) (Advance copy) 551–552, 15 Fig.
- C. H. Mac Gillavry, Eine Abschätzung der Länge der aliphatischen Kohlenstoffbindung. Z. Kristallogr. [A] 98 (1938) 407–410, 3 Fig.
- W. Mikulas, L. Thomassen und C. Upthegrove, Gleichgewichtsbestimmungen in dem System Nickel-Zinn. Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 124, 111–137; Metals Technol. 4 Techn.

Publ. Nr. 844, 1–23 (1937) [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 22].

I. Náray-Szabo, Fémek és ötvözetek. — Metalle und Legierungen. Magyar chemiai folyóirat. 43 (1937) 8–13 [zit. nach N. Jahrb. Min. Ref. I, 1937, 495].

Z. Nishiyama, X-ray investigation of tempered martensite in carbon steels. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 1936, 840–851.

F. C. Nix, Superstructures in alloy systems. J. appl. Physics 8 (1937) 783–794, 15 Fig. — *Überblick*.

L. Northcott, The influence of alloying elements on the crystallization of copper. Part I. — Small additions and the effect of atomic structure. J. Inst. Metals 62 (1938) (Advance copy) 9–28, 11 Fig.

J. T. Norton, Application of X-ray methods to problems of cold work, preferred orientation and recrystallization. Sympos. radiogr. X-ray diff. meth. ASTM. 1936, 302–323 [zit. nach AM. 9 (1938) MA 36].

H. Nowotny und O. Årstad, Röntgenographische Untersuchung im System  $Cr-CrAs$ . Z. physik. Chem. [B] 88 (1938) 461–465, 1 Fig. — *Bestimmung von  $Cr_2As$  und  $CrAs$* .

I. Obinata und M. Hagiya, On the equilibrium diagram of the silver-rich silver-aluminium alloys. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ., 1. ser., 1936, 715–726.

E. Oswald und F. Sauerwald, Das Raumgitter der Legierung  $Hg_5Tl_4$ . Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 1936, 931–932.

C. E. Ransley, Some properties of rolled molybdenum sheet. J. Inst. Metals 62 (1938) (Advance copy) 29–38, 8 Fig. — *Röntg. Orientierungsbestimmung*.

K. Riederer, Röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen am Zustandsdiagramm Aluminium-Magnesium-Kadmium. Z. Metallkd. 30 (1938) 15–16, 4 Fig.

J. J. B. Rutherford, R. H. Aborn, and E. C. Bain, The relation between the grain areas on a plane section and the grain size of a metal. Metal Alloys 8 (1937) 345–348, 3 Fig. — *Beziehung zu Paralleloedern*.

H. Saegusa and K. Kichuchi, On the scattering of fast electrons by thin foils of beryllium. Sci. Rep. Tōhoku Univ. [1] 1936, 72–79 (Honda-Festband).

M. Satō, On the energy states of valency electrons in some metals. I, 7. The emissions and absorptions of some X-rays in zinc and zinc oxyde. Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1. ser.] 26 (1937) 341–376, 1 Fig.

O. Scarpa, Formazione di pseudo cristalli-unicci nella elettrode posizione del rame. Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. etc. [6] 26 (1937–XV) 135 bis 137, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

□ G. St. Shdanow und J. S. Uman-ski, Die Röntgenographie von Metallen. Teil I. Moskau-Leningrad: Onti. 1937, 376 S. Rbl. 5.50 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1659].

F. Ssolowjew, Zu der Arbeit von G. Dawydow »Eine Verdopplung der Abbildungen bei der Röntgendurchstrahlung von Metallen«. J. techn. Physik 6 (1936) 2029–2030 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 833].

W. P. Sykes, K. R. van Horn und C. M. Tucker, Untersuchung über das System Molybdän-Kohlenstoff. Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 117, 173–186; Metals Technol. 2, Nr. 6; Techn. Publ. 647, 14 S., 1935 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1311].

T. Takase, The lead-bismuth diagram. Nippon Kinzoku Gakukai-Si 1 (1937) 143–150 [jap.; zit. nach MA. 9 (1938) MA 41].

S. R. Tibbs, Electronic energy bands in metallic copper and silver. Proc. Cambridge phil. Soc. 34 (1938) 89–99, 5 Fig. — *Theor. Abb.*

J. J. Trillat, X-ray study of aluminium. Trans. Chem. Eng. Congr. (World Power Conf., London 1936) 1, 489–507 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 408].

J. J. Trillat et S. Oketani, Étude de la structure du soufre au moyen des rayons cathodiques. Z. Kristallogr. [A] 98 (1937) 334–343, 14 Fig. — *Gitterkonstanten; Übergang von 3- zu 2-dim. Kristall.*

F. H. Trimble, The effect of temperature on the atomic distribution in liquid sodium. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 203 (Vortragsreferat).

G. Veszi, Beugung von Thallium- und Cadmiumatomstrahlen an Oberflächen. Z. physik. Chem. [B] 88 (1938) 424–426, 2 Fig.

C. Wagner, Über die modellmäßige Deutung der Platzwechselfvorgänge metallischer Phasen. Z. physik. Chem. [B] 38 (1937) 325–348, 8 Fig.

F. M. Walters, jr., Die Natur von Eisen-Manganlegierungen. Metal Progr. 32 (1937) 254–255 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 22].

L. R. v. Wert, Das Innere eines Metalls. Min. and Metallurgy 18 (1937) 453–458 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 271].

A. Westgren, Die Kristallstruktur und die Zusammensetzung der intermediären Eisen-Wolfram- und Eisen-Molybdänphasen. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I. Anniv. Vol. Honda 1936, 852–863 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 2126].

F. Wever, M. Hempel und H. Möller, Die Änderung des Kristallzustandes wechselbeanspruchter Metalle im Röntgenbild. Arch. Eisenhüttenwesen 11 (1938) 315–348, 8 Fig.

M. Widemann, Durchlässigkeit der Atomgitter der Metalle für Wasserstoff. Metallwirtsch. 16 (1937) 1367–1368. — *Überblick.*

R. C. Williams, Diffraction gratings

ruled in metallic films. Nature, London 141 (1938) 329–330.

A. H. Wilson, Lattice changes associated with the formation of superlattices in alloys. Proc. Cambridge phil. Soc. 34 (1938) 81–88. — *Theor. Abh.*

E. O. Wollan, X-ray investigation of the asymmetry of the atoms and of the atomic vibrations in a silver-cadmium alloy. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 203 (Vortragsreferat).

E. Zintl und W. Haucke, Konstitution der intermetallischen Phasen  $\text{NaZn}_{13}$ ,  $\text{KZn}_{13}$ ,  $\text{CdZn}_{13}$ ,  $\text{RbZn}_{13}$  und  $\text{CsZn}_{13}$ . Z. Elektrochemie 44 (1938) 104–111. — *Vollständige Bestimmung.*

## 2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

M. M. Platanov, Structure of boron hydrides. J. Gen. Chem. (USSR) 7 (1937) 1567–1571 [zit. nach CA. 32 (1938) 71<sup>a</sup>].

F. J. Tone, The guest for hard materials. Industr. Engr. Chem., Ind. Edit. 30 (1938) 232–242, 29 Fig. — *Laueaufnahmen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiC}$ .*

## 3. Oxyde. Hydroxyde.

W. Büssem, C. Schusterius und A. Ungewiß, Über röntgenographische Untersuchungen an den Zweistoffsystemen  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  und  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ . Ber. Dtsch. keram. Ges. 18 (1937) 433–443 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1309–1310].

K. Chudoba, Zur »grünen« Farbe des Zirkons. Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 40 (1937) 410–411 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 45].

K. Dählström und A. Westgren, Über den Bau des sogenannten Antimon-tetroxyds und der damit isomorphen Verbindung  $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$ . Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937) 153–160. — *Bestimmung von  $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{OH}$  und  $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$ .*

G. W. Fox und J. R. Frederick, Further study of X-ray diffraction in



quartz. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 135–136, 2 Fig.

O. Glemser, Über Darstellung und katalytische Wirksamkeit von reinem  $\gamma$ -FeOOH und daraus gewonnenem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (XXIV. Mitt. über aktive Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern). Ber. Dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 158–163, 2 Fig. — *Röntg.-Prüfung*.

Fr. Hein, Zur Kenntnis der Abbau- und Reduktionsprodukte des Silberpermanganates. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937) 25–32, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen von Ag<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>, AgMnO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgMnO<sub>4</sub>, AgMnO<sub>3,23</sub>, AgMnO<sub>3,5</sub>*.

R. S. Hilpert, A. Hoffmann und K. Schacht, Die Bromierung der verschiedenen Formen des Magnetits. (Röntgenographischer Teil A. Hoffmann). Ber. Dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 82–87.

J. Hoffmann, Bestrahlungsveränderungen bei Quarzen und verschiedenen Gläsern. Glastechn. Ber. 14 (1936) 281 bis 286, 4 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

U. Hofmann und E. König, Untersuchungen über Graphitoxyd. Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937) 311–336, 12 Fig. — *Photometerkurven*.

T. Iimori, A study of oxide films formed on heated iron. Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34 (1937) 60–67, 4 Fig. — *Untersuchung mittels Elektronenbeugung*.

W. Jander und A. Krieger, Die Bildung von Strontiumaluminaten aus den Oxyden im festen Zustande. (15. Mitt. über Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen). Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937) 89–96, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen von 3SrO. 16Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3SrO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO. 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Erhitzungsprodukte*.

A. Krause und B. Niklewski jun., Hemmungskörper, welche die Alterung und Wasserabgabe des röntgenographisch amorphen Eisen III.-hydroxyd-Gels verhindern. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. (38. Mitt.)

Ber. Dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 423 bis 429.

A. Lebedev, X-ray analysis of the structure of glasses. Bull. Acad. Sci. URSS., sér. physique 1937, No. 3, russ. 381–388, 6 Fig., engl. 388–389. — *Untersuchungen an Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Gläsern*.

L. McCulloch, A crystalline boric oxide. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 2650–2652, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

E. Meyer-Peter, P. Niggli und R. Haefeli, Über Erdbau- und Schneeforschung. Viert. Natf. Ges. Zürich 82 (1937) XXVIII–XXXI. — *Beziehung zur Struktur des Eises*.

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Utilisation des hautes températures et des hautes pressions réalisées dans la détonation d'explosifs pour la reproduction artificielle de minéraux: zincite et willémité. C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 261–263. — *Röntgendiagramme*.

I. I. Schafranowski, Über die Entwicklung der Kristallflächen von Zirkon im Zusammenhang mit seiner Struktur. Mém. Soc. russe Min. [2] 66 (1937) 37–44 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 45].

B. B. Watson, Development of a curved quartz crystal X-ray spectrograph and a determination of the grating constant of quartz. Rev. sci. Instr. [N. S.] 8 (1937) 480–485, 4 Fig.

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

V. Hicks and S. S. Sidhu, Space group of pyrrhotite. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 207 (Vortragsreferat). — *Gitterkonstanten und Raumgruppe*.

F. Mehmed und H. Haraldsen, Das magnetische Verhalten der allotropen Modifikationen des Mangan (II)-Sulfids. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 193–200, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen an  $\alpha$ -MnS (gefällt),  $\alpha$ -MnS (auf trockenem Wege hergestellt), Zinkblende,  $\beta$ -MnS (kub., Präp.*



A),  $\beta$ - $MnS$  (kub., Präp. B), Wurtzit und  $\beta$ - $MnS$  (hex.); Gitterkonstanten.

I. Schaacke, Zwillingbildung als gittergeometrisch - zahlentheoretisches Problem mit Anwendung auf einige reale Fälle. III. Z. Kristallogr. [A] 98 (1937) 284–298, 13 Fig. — Anwendung auf Fluorit und Pyrit.

D. L. Scholtz, The magmatic nickeliferous ore deposits of East Griqualand and Pondoland. Trans. Geol. Soc. South Africa 89 (1937) 186–189 [zit. nach Amer. Min. 23 (1938) 64]. — b-Gitterkonstante von Parkerit (Nickelsulfid).

S. S. Sidhu und V. Hicks, On the superstructure and magnetism of pyrrhotite. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 207 (Vortragsreferat).

#### 5. Halogenide.

G. Beck, Über Fluoronitrite und Fluoronitrate. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937) 77. — Pulveraufnahmen an  $NaF$  und  $NaNF_2$ .

C. Brosset, Herstellung und Kristallbau der Verbindungen  $TlAlF_4$  und  $Tl_2AlF_5$ . Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937) 139–147, 2 Fig. — Vollständige Bestimmungen.

O. Hassel und L. C. Strömme, Bemerkungen zur röntgenkristallographischen und elektroneninterferometrischen Bestimmung des Molekülbaues der Halogenide  $C(CH_3X)_4$  ( $X = Cl, Br, J$ ). Z. physik. Chem. [B] 88 (1937) 349–355, 3 Fig. — Identitätsperioden.

O. Hassel und L. C. Strömme, Bestimmung der Molekülstruktur der dampfförmigen Verbindungen  $ZnJ_2$  und  $CdJ_2$  mittels Elektronenstrahlen. Z. physik. Chem. [B] 88 (1938) 466–468, 1 Fig. — Abstände in den geradlinigen Molekülen,  $> 400^\circ C$ .

H. Hölemann, Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums. V. Untersuchungen über komplexe Rhodanide des Rheniums und über das Rhenium

(V)-oxychlorid. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937) 1–24. — Pulveraufnahmen.

F. Kirchner, Über das Verhalten eines Elektronenbündels einheitlicher Geschwindigkeit nach der Durchdringung einer dünnen Folie. Ann. Physik [5] 80 (1937) 683–687, 2 Fig. — Aufnahmen an dünner  $NaCl$ -Schicht.

A. M. Lewitskaja und A. M. Korolew, Herstellung von Einkristallschichten der Silberhalogenide. J. techn. Physik 7 (1937) 760–764 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 269].

R. C. L. Mooney, The crystal structure of ammonium chlorobromiodide and the configuration of the chlorobromiodide group. Z. Kristallogr. [A] 98 (1937) 324–333, 2 Fig. — Vollständige Bestimmung von  $NH_4BrJCl$ .

R. C. L. Mooney, The configuration of a penthalogen anion group from the X-ray structure determination of potassium tetra-chloriodide crystals. Z. Kristallogr. [A] 98 (1938) 377–393, 5 Fig. — Vollständige Bestimmung von  $KJCl_4$ .

Ch. Palache, Antofagastite and bandylite, two new copper minerals from Chile. Amer. Min. 23 (1938) 85–90, 2 Fig. — Gitterkonstanten und Raumgruppe von (A.) =  $2[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$  und von (B.) =  $Cu_2O_4 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ .

M. H. Pirene, Diffraction des rayons X par le silicochloroforme gazeux. Structure géométrique de la molécule  $SiHCl_3$ . C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 516–517.

M. Rouault, La structure de la molécule de  $GeBr_4$ . C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 51–52. — Abstände.

I. Schaacke, Zwillingbildung als gittergeometrisch - zahlentheoretisches Problem mit Anwendung auf einige reale Fälle. III. Z. Kristallogr. [A] 98 (1937) 284–298, 13 Fig. — Anwendung auf Fluorit und Pyrit.

G. W. Stewart, X-ray diffraction in ionic solutions. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 202 (Vortragsreferat).

G. B. M. Sutherland, Interatomic distances in some simple polyatomic molecules. *Trans. Faraday Soc.* **24** (1938) 325–335, 3 Fig.

#### 6. Borate.

Ch. Palache, Antofagastite and bandylite, two new copper minerals from Chile. *Amer. Min.* **23** (1938) 85–90, 2 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von (A.)* =  $2[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  und von (B.) =  $\text{CuB}_3\text{O}_4 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

W. Zachariasen, The crystal structure of potassium acid dihydronium pentaborate,  $\text{KH}_2(\text{H}_3\text{O})_4\text{B}_5\text{O}_{10}$ . *Physic. Rev.* [2] **53** (1938) 202–203 (Vortragsreferat). — *Vollständige Bestimmung.*

#### 7. Karbonate.

L. Walter-Lévy, Chlorocarbonate neutre de magnésium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **205** (1937) 1405–1407. — *Röntgenaufnahme.*

#### 8. Nitrate.

G. Beck, Über Fluoronitrite und Fluoronitrate. *Z. anorg. allg. Chem.* **235** (1937) 77. — *Pulveraufnahmen an NaF und NaNF<sub>6</sub>.*

S. H. Yü, Evidence of abnormal behaviour of  $\text{NO}_2$  in the cubic crystal,  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ . *Nature, London* **141** (1938) 158–159, 2 Fig. — *Strukturvorschlag.*

#### 9. Phosphate.

A. Boullé, Sur le trimétaphosphate de calcium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **206** (1938) 517–518.

D. McConnell, A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *Amer. Min.* **23** (1938) 1–19, 2 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Fluorapatit, Dahllit, Dehrnit, Lewistonit, Francolit, Hydrozylapatit, Wilkeit, Fermorit, Manganapatit und Ellestadit.*

H. Strunz, Isomorphie zwischen Tilasit, Durangit und Cryphiolith. *Zentralbl. Min.* [A] **1938**, 59–60. — *Vergleichende Betrachtung.*

#### 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

H. Heritsch, Vorbericht über röntgenographische Untersuchungen an Olivenit  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{AsO}_4)$ . *Z. Kristallogr.* [A] **98** (1937) 351–353. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe.*

H. Strunz, Isomorphie zwischen Tilasit, Durangit und Cryphiolith. *Zentralbl. Min.* [A] **1938**, 59–60. — *Vergleichende Betrachtung.*

#### 11. Chromate.

#### 12. Molybdate. Wolframate.

F. A. Bannister and M. H. Hey, Russellite, a new British mineral. *Amer. Min.* **23** (1938) 121. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $(\text{Bi}_2, \text{W})_4\text{O}_{12}$*  (Vortragsreferat).

#### 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

M. S. Joglekar, The magnetic anisotropy of some mixed Tutton salts. *Z. Kristallogr.* [A] **98** (1938) 411–417.

K. S. Krishnan and A. Mookherji, The crystal structure and magnetic properties of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Roc. Roy. Soc. London, Abstr.* [A] **164** (1938) S19.

H. Shôji, On the change of lattice-orientation due to allotropic transformation in boracite, leucite and anhydrous sodium sulphate crystals. *Abstr., Bull. Inst. phys. chem. Res.* **16** (1937) 37–38.

#### 14. Selenate. Tellurate.

#### 15. Manganate. Rhenate.

#### 16. Chlorate.

#### 17. Bromate. Jodate.

E. A. Hazlewood, A determination of the oxygen parameters for  $\text{NaIO}_4$ . *Z. Kristallogr.* [A] **98** (1938) 439–446, 1 Fig.

## 18. Osmiamate. Platinat.

## 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

Je. F. Alexejewa und M. N. Godlevski, Röntgenographisches Studium der Hydrosilikate des Nickels. *Mém. Soc. russe Min.* [2] **66** (1937) 51–106 (russ.; zit. nach CZ. **109** (1938) I, 45).

I. N. Antipov-Karatajev und I. D. Sedlickij, On the genesis of colloidal metals in salt soils. Gedroitsite, a new mineral. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS.* [N. S.] **17** (1937) 251–254. — *Pulveraufnahmen.*

M. H. Armbruster and J. B. Austin, The adsorption of gases on plane surface of mica. *J. Amer. chem. Soc.* **60** (1938) 467–475, 7 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

Sir W. Bragg, Clay. Roy. Inst. Great Britain, Weekly Evening Meeting, Friday, November 19, 1937, 33 S., 11 Fig. — *Überblick.*

K. Chudoba, Zur »grünen« Farbe des Zirkons. *Dtsch. Goldschmiede-Ztg.* **40** (1937) 410–411 [zit. nach CZ. **109** (1938) I, 45].

J. H. D. Donnay, Morphologie de l'apophyllite. *Bull. Cl. Sci., Acad. Roy. Belg.* [5] **23** (1937) 749–761, 2 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

J. E. Dorris, C. Frondel, W. C. Güssow, V. M. Lopez, C. S. Lord, W. Parrish and J. A. Shimer, Atomic packing models of some common silicate structures. *Amer. Min.* **23** (1938) 65–84, 16 Fig.

C. H. Edelmann, Moderne inzichten inzake kleimineralien. *Landbouwkundig Tijds.* **49** (1937) No. 598/599, 20 S. — *Überblick über Struktur der Tonmineralien.*

H. Hauptmann, Importance of the coördination number in the structure of silicon compounds. *Rev. brasil. chim.* (São Paulo) **4** (1937) 180–182 [zit. nach CA. **32** (1938) 71<sup>2</sup>].

W. Jander und J. Wuhrer, Röntgenographische Untersuchungen am Tricalciumsilicat. (16. Mitt. über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen). *Zement* **27** (1938) 73–76, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

W. Jander und J. Wuhrer, Röntgenographische Untersuchungen am Tricalciumsilikat (Schluß). (16. Mitt. über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen.) *Zement* **27** (1938) 86–88, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

J. Klärding, Untersuchungen an Emailschieckern. *Sprechsaal* **71** (1938) 93–95, 27 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

H. Longchambon, Sur certaines caractéristiques de la sépiolite d'Ampan-dandrava. Discussion sur la formule des sépiolites. *Bull. Soc. Frç. Min.* **60** (1937) 232–276. — *Drehaufnahmen.*

F. Machatschki, Note on the structural relationships of kaolinites and anauxites. *Amer. Min.* **23** (1938) 117 bis 118. — *Replik.*

E. Maegdefrau und U. Hofmann, Die Kristallstruktur des Montmorillonits. *Z. Kristallogr.* [A] **98** (1937) 299–323, 3 Fig. — *Kreuzgitterinterferenzen.*

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Utilisation des hautes températures et des hautes pressions réalisées dans la détonation d'explosifs pour la reproduction artificielle de minéraux: zincite et willémité. *C. R. Acad. Sci. Paris* **206** (1938) 261–263. — *Röntgendiagramme.*

H. D. Miser and R. E. Stevens, Taeniolite from Magnet Cove, Arkansas. *Amer. Min.* **23** (1938) 104–110, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen von Talk, Taeniolith, Muskowit und Lepidolith.*

I. I. Schafranowski, Über die Entwicklung der Kristallflächen von Zirkon im Zusammenhang mit seiner Struktur. *Mém. Soc. russe Min.* [2] **66** (1937) 37–44 [russ.; zit. nach CZ. **109** (1938) I, 45].

I. Sedleckij, Genesis der Minerale von Bodenkolloiden der Montmorillonit-



gruppe. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 17 (1937) 375–377. — *Pulveraufnahmen.*

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

J. Beintema, On the composition and the crystallography of autunite and the meta-autunites. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57 (1938) 155–175, 5 Fig. — *Strukturbestimmung von  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (I, II).*

## 21. Komplexverbindungen.

J. Beintema, On the composition and the crystallography of autunite and the meta-autunites. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57 (1938) 155–175, 5 Fig. — *Strukturbestimmung von  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (I, II).*

H. Brasseur et A. de Rassenfosse, Crystallography and physicochemical properties of some double cyanides. Compt. rend. II<sup>e</sup> congr. nat. sci. (Bruxelles) 1935, 550–560 [zit. nach CA. 32 (1938) 851<sup>8</sup>].

H. Hölemann, Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums. V. Untersuchungen über komplexe Rhodanide des Rheniums und über das Rhenium (V)-oxychlorid. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937) 1–24. — *Pulveraufnahmen.*

F. M. Jaeger, On the relative and absolute spatial configuration of isomorphous, optically-active complex salts of trivalent cobaltum and rhodium. I. Comparison of the triethylenediamine- and tricyclohexanediamine-salts. Proc. Akad. Wetensch. Amsterdam 40 (1937) 2–44. — Part II. Comparison of the tridiamino-salts of cobaltum, rhodium and chromium. ib. 40 (1937) 108–116.

Ch. Palache, Antofagastite and bandylite, two new copper minerals from Chile. Amer. Min. 23 (1938) 85–90, 2 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von (A.) =  $2[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  und von (B.) =  $\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .*

## 22. Organische Verbindungen.

W. T. Astbury and J. A. T. Dawson, An X-ray study of the dyeing of wool. J. Soc. Dyers Colourists 54 (1938) 6–16, 6 Fig.

K. Banerjee, Structure of aromatic compounds. Part. II. Benzil. Indian J. Physics 20 (1938) 409–415. — *Raumgruppenbestimmung.*

J. Y. Beach and D. P. Stevenson, The electron diffraction investigation of the molecular structures of isobutane, *i*-butyl chloride and *i*-butyl bromide. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 475–481, 4 Fig. — *Abstände und Winkel.*

J. Y. Beach and D. P. Stevenson, The electron diffraction investigation of the molecular structures of ketine and thiophosphoryl chloride. J. chem. Physics 6 (1938) 75–80, 3 Fig. — *Abstände, Winkel.*

R. Brill, F. Halle, Über das kautschukähnliche Verhalten eines Kunststoffes (Oppanol) im Röntgenlicht. Naturwiss. 26 (1938) 12–13, 2 Fig.

P. Chatelain, Propriétés optiques du para-azoxy-phénétol et du para-azoxy-anisol aux états: cristaux solides, cristaux liquides, liquides isotropes. Bull. Soc. Franc. Min. 60 (1937) 280–370, 17 Fig. — *Gitterkonstanten.*

G. L. Clark, E. Wolthuis, and W. H. Smith, X-ray diffraction patterns of sol, gel, and total rubber when stretched and when crystallized by freezing and from solutions. J. Res. Nat. Bur. Standards 19 (1937) 479–491, 10 Fig.

C. J. B. Clews and F. Schossberger, Structure of stretched rubber. Proc. Roy. Soc. London [A] 164 (1938) 491–495, 7 Fig.

D. Crowfoot, The crystal structure of insulin. I. The investigation of air-dried insulin crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] 164 (1938) 580–601, 5 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe und Fourieranalyse.*



□ C. D. Davis and J. T. Blake, The chemistry and technology of rubber. Amer. chem. Soc. Monograph Ser. Reinhold Publ. Corp., 941 pp., 1937.

Chr. Finbak, Rotation in Molekulgittern. Tidsskr. Kjemi Bergves. 17 (1937) 145—146 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1077].

T. H. Goodwin and R. Hardy, The crystal structure of pentaerythritol tetracetate. Proc. Roy. Soc. London. [A] 164 (1938) 369—383, 7 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

J. A. A. Ketelaar and K. J. Palmer, The electron diffraction of nitrosyl chloride and nitrosyl bromide. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 2629—2633, 3 Fig. — *Abstände.*

P. Kohlhaas, Röntgenographische Untersuchung von definierten Einkristallen des Palmitinsäure-Cetylestere. Z. Kristallogr. [A] 98 (1938) 418—438, 12 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Intensitätsdiskussion.*

O. Kratky, Die Berechnung der Mizelldimensionen von Faserstoffen aus den unter kleinsten Winkeln abgebeugten Interferenzen. Naturwiss. 26 (1938) 94, 2 Fig.

C. H. Mac Gillavry, Eine Abschätzung der Länge der aliphatischen Kohlenstoffbindung. Z. Kristallogr. [A] 98 (1938) 407—410, 3 Fig.

H. Mark und K. H. Meyer, Über die Kristallstrukturen der Cellulose und des Kautschuks. Z. physik. Chem. [B] 98 (1938) 395—399, 2 Fig. — *Replik.*

N. F. Moermann, Die Kristallstruktur des Azetaldehydammoniaks  $\text{CH}_3\text{-COH}\cdot\text{NH}_3$ . Z. Kristallogr. [A] 98 (1938) 447—455, 3 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Diskussion der Anordnung.*

Sir G. Morgan, The trend of research in plastic materials. Chem. Industry 57 (1938) 3—11, 14 Fig. — *Vier Aufnahmen an Harzen.*

G. T. Morgan, N. J. L. Megson and E. L. Holmes, Organic glasses. J. Soc. Glass. Techn. (Trans.) 20 (1936) 19 bis 34. — *Überblick; Beziehung zur Struktur.*

H. A. Moras, Jr., An X-ray study of stretched rubber. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 237—241, 2 Fig. — *Versuch einer Elementarzellenbestimmung.*

L. Pauling and J. H. Sturdivant, The structure of cyameluric acid, hydro-melonic acid, and related substances. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 23 (1937) 615—620. — *Abstände.*

L.-E.-R. Picken, Les propriétés thermoélastiques d'élastoïdine et leur signification moléculaire. J. Chim. physique 34 (1937) 765—769, 2 Fig. — *Beziehungen zur Struktur.*

M. Prasad, M. R. Kapadia and V. C. Thakar, An X-ray investigation of the crystals of *p*-aminobenzoic acid. The space group. J. Indian chem. Soc. 14 (1937) 667—669, 3 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe.*

R. Reinicke, Das herkömmliche Kugelmodell des Kautschukaufbaues in tetraedrischer Darstellung. Chem. Ztg. 62 (1938) 31—32, 4 Fig.

J. M. Robertson, Bond character and interatomic distance. J. chem. Soc. London 1938, 131—138, 5 Fig. — *Überblick.*

J. M. Robertson and I. Woodward, X-ray analysis of the dibenzyl series. V-Tolane and the triple bond. Proc. Roy. Soc. London [A] 164 (1938) 436—446, 5 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

I. Sakurada und J. Matusita, Röntgenographische Untersuchung über die Einwirkung der Natrium-Sulfid-Lösungen auf Cellulose. Abstr. Rikwagaku-Kenkyū-Jo Ihō 16 (1937) 69—70.

A. R. Ubbelohde, Structure and thermodynamic properties of long-chain compounds. Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 282—299, 4 Fig. — *Aufnahmen an versch. Octadecanen.*

E. H. Wiebenga, N. F. Moerman, Crystal structure of cyanuric acid. Nature, London 141 (1938) 122.

G. Wiedmann, Anwendung der Röntgenspektrographie in Industrie und Technik. Fortschr. Geb. Röntg. 55 (1937) Beiheft, 35–39, 9 Fig. — *Pulveraufnahmen von Dehydroandrosteron, Ergosterin, Cholesterin usw.*

### 23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury, X-ray adventures among the proteins. Trans. Faraday Soc. 24 (1938) 378–388, 2 Fig. — *Überblick.*

W. T. Astbury and J. A. T. Dawson, An X-ray study of the dyeing of wool. J. Soc. Dyers Colourists 54 (1938) 6–16, 6 Fig.

J. v. Herman, Röntgenologische Feinstrukturuntersuchung der Harnsteine. Fortschr. Geb. Röntg. 56 (1937) 197–199, 5 Fig.

H. Mark und H. Phillip, Über die Feinstruktur des Eiweißes. Fortschr. Geb. Röntg. 56 (1937) 236–238, 5 Fig. — *Überblick.*

K. H. Meyer, Les corps a poids moléculaire élevé et leurs relations avec les problèmes biologiques. Arch. Sci. phys. nat. Genève [5] 19 (1937) 223 bis 236, 7 Fig. — *Übersicht.*

T. Nagasawa, X-ray studies of wood. J. Dept. Agr. Kyushu Imp. Univ. 5 (1937) 237–269 [zit. nach CA. 32 (1938) 325<sup>1</sup>].

L. Reynolds, K. E. Corrigan, H. S. Hayden, I. G. Macy and H. A. Hunscher, Diffraction studies of the effect of sodium fluoride and parathormone upon the incisors and tibiae of rats. Amer. J. Roentgenology 39 (1938) 103 bis 126, 13 Fig. — *d-Werte.*

E. Saupe und F. Klötzer, Röntgenographische Untersuchungen an einigen Hormonen, insbesondere am Dehydroandrosteron. Fortschr. Geb. Röntg. 56 (1937) 344–347, 7 Fig. — *Pulveraufnahme.*

C. Szwacka, Untersuchungen über den Grad der Gleichrichtung von Kristal-

liten in den Holzarten einiger tropischer Bäume. Acta physica Polon. 6 (1937) 244–255, 30 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

H. J. Woods, X-ray studies of the structure of hair, wool and related fibres. IV. The molecular structure and elastic properties of the biological cells. Proc. Roy. Soc. London, Abstr. [A] 164 (1938) S15–S16.

D. M. Wrinch, Structures proposed for protein molecules. Proc. phys. Soc. London 50 (1938) 141–144, 2 Fig.

### 24. Technisches. Materialprüfung.

Ch. S. Barrett, X-ray diffraction equipment and methods. Sympos. radiogr. X-ray diff. meth. ASTM. 1936, 193–225 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 35].

R. Berthold, X-ray testing of welds. Committee Report, Brit. Acetylene Assoc. Proc. XIIth Intern. Congr. Acetylene, Oxy-acetylene Welding and Allied Ind., London 1936, I, 543–561 [zit. nach CA. 32 (1938) 470<sup>6</sup>].

R. Berthold, Ergebnisse, neue Möglichkeiten und Grenzen der Röntgen- und Gammadurchstrahlung. Stahl Eisen 58 (1938) 49–52, 9 Fig.

R. Brill, F. Halle, Über das kautschukähnliche Verhalten eines Kunststoffes (Oppanol) im Röntgenlicht. Naturwiss. 26 (1938) 12–13, 2 Fig.

G. L. Clark, The applications of the X-ray diffraction method to non metallic materials. Sympos. radiogr. X-ray diff. meth. ASTM. 1936, 339–350 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 36].

E. Cook, Foundry applications of radiography. Sympos. radiogr. X-ray diff. meth. ASTM. 1936, 25–47 [zit. nach Metals Alloys 9 (1938) MA 35].

□ C. D. Davis and J. T. Blake, The chemistry and technology of rubber. Amer. chem. Soc. Monograph Ser. Reinhold Publ. Corp., 941 pp., 1937.

F. Dessauer, Über Kinematographie mit Röntgenstrahlen. Fortschr. Geb. Röntg. 56 (1937) 126–131, 2 Fig. — *Überbl.*

G. Failla, Use of X-rays in testing the composition of materials such as metal castings. U. S. Pat. 2,097,—760, Nov. 2 [zit. nach CA. 88 (1938) 1027].

Flaskamp, Gewerbliche Röntgen- und Radiumschäden. Fortschr. Geb. Röntg. 55 (1937) Beiheft, 24.

R. Glocker und G. Kemnitz, Spannungsmessungen am Dauerbruchvorgang. Z. Metallkd. 90 (1938) 1—3, 6 Fig. — *Röntg. Meßverfahren*.

J. E. de Graaf, Die Untersuchung der Grobstruktur von Rohstoffen und Fertigerzeugnissen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. III. Philips' Techn. Rdsch. 2 (1937) 377—378, 9 Fig.

J. C. Hodge, Radiography in the welding shop. Sympos. radiogr. X-ray diffr. meth. ASTM. 1936, 53—85 [zit. nach Metals Alloys 9 (1938) MA 35].

H. Isenburger, Neue Fortschritte in der industriellen Röntgenkunde. Iron Age 140 (1937) 43—45.

A. H. Jay und J. H. Chesters, Röntgenographische Untersuchung von feuerfestem Material. Brit. Clayworker 46 (1937) 323—328 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1190].

K. Juris und G. Rudinger, Ein objektives Verfahren zur Prüfung der Zeichenschärfe von Verstärkungsfolien ohne Mikrophotometer und ein Schärfenmeßapparat. Fortschr. Geb. Röntg. 56 (1937) 548—558, 11 Fig.

J. Klärding, Untersuchungen an Emailscllickern. Sprechsaal 71 (1938) 93—95, 27 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

□ F. M. Lea und C. H. Desch, Die Chemie des Zements und Betons. 1937. Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 2. 464 S., 40 Taf., SFr. 33.50. — *Debyeogramme an Zementverbindungen*.

H. H. Lester, The problem of radiographic inspection. Sympos. radiogr. X-ray diffr. meth. ASTM. 1936, 156—179 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 35].

L. C. Massopust, Gleichzeitige Infrarot- und Röntgenphotographie. Radio-

logy 27 (1936) 663—666 [zit. nach RB. 8 (1937) H. 10, 2].

N. L. Mochel, Gamma-ray radiography and its relation to X-ray radiography. Sympos. radiogr. X-ray diffr. meth. ASTM. 1936, 146—151 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 35].

H. Möller und G. Strunk, Über die Umrechnung von Gitterkonstanten in Spannungen bei der Spannungsmessung mit Röntgenstrahlen. Mitt. KW-Institut Eisenforschung, Düsseldorf, Abh. 339, 19 (1937) 305—315, 11 Fig.

E. A. W. Müller, Belichtungsdiagramme für die Werkstoffdurchstrahlung und ihre Anwendung. Fortschr. Geb. Röntg. 56 (1937) 676—679, 7 Fig.

E. A. W. Müller, Hilfsmittel und Anwendungsbeispiele für die technische Röntgendurchstrahlung. Siemens Z. 17 (1937) 449—454 [zit. nach Metals Alloys 8 (1937) MA 755].

J. T. Norton, The principles of the radiographic process. Sympos. radiogr. X-ray diffr. meth. ASTM. 1936, 3—20 [zit. nach Metals Alloys 9 (1938) MA 35].

J. T. Norton, Die Anwendung der Röntgenprüfung für die Untersuchung der Verminderung von inneren Spannungen in Schweißverbindungen. Amer. Weld. Soc. J. 16 (1937) Nr. 10, Suppl. [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1651].

L. C. Percival und C. Coulson-Smith, Use of X-rays in the testing of oxy-acetylene welds. Welding Ind. (London) 4 (1936) 180—187 [zit. nach CA. 81 (1937) 3437<sup>o</sup>].

L. C. Percival und C. Coulson-Smith, Report on the use of X-rays in the testing of oxyacetylene welds. Committee Report, Brit. Acetylene Assoc. Proc. XIIth Intern. Congr. Acetylene, Oxyacetylene Welding and Allied Ind., London 1936, I, 522—542 [zit. nach CA. 82 (1938) 470<sup>o</sup>].

H. Pychlau, Ein Vorschlag zur ständigen Überwachung des Röntgenbetriebes. Strahlentherapie 59 (1937) 355—359.



Scheer, Röntgenologische Untersuchungen zahnärztlicher Werkstoffe und Werkstücke am Phantom und am Patienten. Fortschr. Geb. Röntg. 55 (1937) Beiheft, 41—43.

W. Schramék, Die Anwendung der Röntgenstrahlen in der technischen und wissenschaftlichen Untersuchung von Textilfasern. Fortschr. Geb. Röntg. 55 (1937) Beiheft, 33—35.

H. E. Seemann, Miscellaneous applications of radiography and fluoroscopy. Sympos. radiogr. X-ray diff. meth. ASTM. 1936, 92—144 [zit. nach Metals Alloys 9 (1938) MA 35].

□ G. St. Shdanow und J. S. Uman-ski, Die Röntgenographie von Metallen. Teil I. Moskau-Leningrad: Onti. 1937, 376 S. Rbl. 5.50 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1659].

S. Shimizu, Effect of X-rays on solid insulators. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 1936, 113—138 (Honda-Festband).

G. Spiegler und G. Rudinger, Grundsätzliches zur Messung der Unschärfe von Verstärkerfolien. Z. techn. Physik 18 (1937) 164—167, 3 Fig.

A. C. Strett, An A. B. C. of die-casting. (X-ray examination). Metal Ind., London 50 (1937) 556 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 102].

H. Swedenborg, Röntgenographische Messung elastischer Spannungen. IV A 1937, 35—42, 95—98 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1207].

G. Wiedmann, Anwendung der Röntgenspektrographie in Industrie und Technik. Fortschr. Geb. Röntg. 55 (1937) Beiheft, 35—39, 9 Fig. — *Pulveraufnahmen von Dehydroandrosteron, Ergosterin, Cholesterin usw.*

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

I. N. Antipov-Karatayev and I. D. Sedlickij, On the genesis of colloidal

metals in salt soils. Gedroitsite, a new mineral. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 17 (1937) 251—254. — *Pulveraufnahmen.*

Sir W. Bragg, Clay. Roy. Inst. Great Britain, Weekly Evening Meeting, Friday, November 19, 1937, 33 S., 11 Fig. — *Überblick.*

A. Brammall und J. G. C. Leech, Kurzer Überblick über die Tonchemie. Sci. J. Roy. Coll. Sci. 7 (1937) 69—78 [zit. nach CZ. 108 (1937) II, 4173].

R. E. Grim, J. E. Lamar and W. F. Bradley, The clay minerals in Illinois limestones and dolomites. J. Geology 45 (1937) 829—843, 1 Fig. — *Röntg. Untersuchungen.*

W. Jander und J. Wuhrer, Röntgenographische Untersuchungen am Tricalciumsilikat (16. Mitt. über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen). Zement 27 (1938) 73—76, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

W. Jander und J. Wuhrer, Röntgenographische Untersuchungen am Tricalciumsilikat (Schluß) (16. Mitt. über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen). Zement 27 (1938) 86—88, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

F. M. Lea, Some problem in the study of hydraulic cements. Chem. Industry 57 (1938) 7—75. — *Überblick.*

□ F. M. Lea und C. H. Desch, Die Chemie des Zements und Betons. 1937. Zementverlag G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg 2. 461 S., 10 Taf., SFr. 33.50. — *Debyeogramme an Zementverbindungen.*

I. Sedleckij, Genesis der Minerale von Bodenkolloiden der Montmorillonitgruppe. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 17 (1937) 375—377. — *Pulveraufnahmen.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. P. Niggli, Zürich, Sonneggstraße 5.  
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 1.  
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.  
Druck der August Pries GmbH in Leipzig. I. v. W. g.

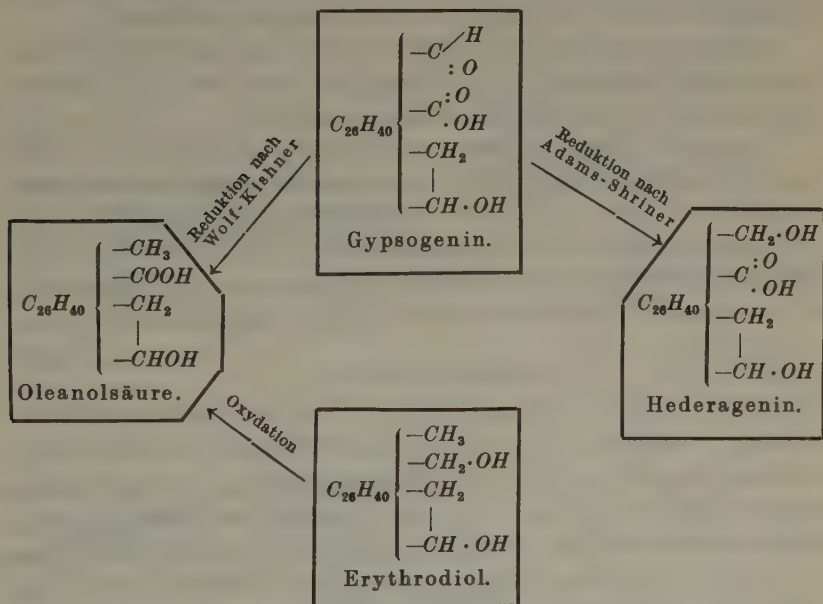


# Kristallographische Untersuchungen im Terpengebiet.

Von Giordano Giacomello, Rom.

Es wurde für den Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{20}$  oder  $C_{24}H_{18}$ , der durch Dehydrierung von verschiedenen Triterpenen erhalten wird, die Struktur röntgenographisch bestimmt<sup>1)</sup>.

Nachdem die Verwandtschaftsbeziehungen, die zwischen den vier wichtigsten Terpenen bestehen, festgestellt sind<sup>2)</sup>, ist es von größtem Interesse, die Konstitution eines der durch Dehydrierung mit Selen oder Palladium entstandenen Produkte zu finden. In der Tat machte die Anzahl der Kohlenstoffatome dieser Verbindung es sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine Verbindung aromatischen Charakters handelt, die eine vollkommen gleichartige Grundstruktur mit den Terpenen besitzt, von welchen man ausging. Folgendes Bild gibt eine schematische Darstellung der Verwandtschaftsbeziehungen der behandelten Substanzen:



1) Se. Ex. Prof. N. Parravano, der mir die zur Ausführung dieser Arbeit notwendigen Mittel aus der Morselli-Stiftung zur Verfügung stellte, bin ich in hohem Maße verpflichtet und dankbar.

2) L. Ruzicka und G. Giacomello, *Helv. chim. Acta* **19** (1936) 1136; **20** (1937) 299; Zimmermann, *Helv. chim. Acta* **19** (1936) 247.

Zum Studium des aus der Dehydrierung von Gypsogenin erhaltenen Kohlenwasserstoffes stand ein ganz reines Präparat zur Verfügung<sup>1)</sup>.

Es interessierte vor allem die Feststellung, ob es sich um die Verbindung  $C_{25}H_{20}$  oder um das nächst tiefere Homolog  $C_{24}H_{18}$  handelte. Die Elementaranalyse konnte hierüber keinen genauen Aufschluß geben. Aus diesem Grunde wurden die kristallographischen Achsen und zugehörigen Winkel, sowie die Dichte sehr genau bestimmt.

Man fand ein Molekulargewicht von  $308,7 \pm 3$ , welches sich in guter Übereinstimmung mit  $C_{24}H_{18}$  befindet.

Ruzicka<sup>2)</sup> vermutete, daß es sich um ein Picenderivat handelte, eine Annahme, die durch die experimentellen Ergebnisse unterstützt wurde. Das Absorptionsspektrum dieses Kohlenwasserstoffes zeigte große Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum des Teer-Picens.

Es war nun sehr wichtig zu erfahren, ob die Ergebnisse der röntgenographischen Messungen nicht in Widerspruch mit der chemischen Struktur eines Pichenomologen standen. Zu diesem Zwecke wurden drei Weißenberg-Aufnahmen um die kristallographischen Achsen gemacht und für jede Zone die Patterson-Analyse ausgeführt.

Es gelang mir so, aus der möglichen Anordnung der Molekeln in der Elementarzelle festzustellen, daß diese nur mit dem 1,8-Dimethyl oder 1,10-Dimethylpicen übereinstimmen konnten.

Letztere Verbindung, welche auch dem Laboratorium von Prof. Ruzicka entstammt, zeigte in der röntgenographischen Analyse einen ganz anderen Aufbau als das durch Dehydrierung gewonnene Präparat.

Es konnte also nur das 1,8-Dimethylpicen in Frage kommen. Alle anderen Isomeren standen im krassen Widerspruch mit den Resultaten, die man durch die kristallographische Methode erhalten hatte.

### Experimenteller Teil.

Bestimmung der Elementarzelle und der Dichte und Berechnung des Molekulargewichtes. Die Substanz wurde meist in Form von außerordentlich kleinen Blättchen erhalten. Zur röntgenographischen Analyse geeignete Kristalle wurden durch sehr langsame Kristallisation aus Pyridin nach der Methode von Perutz<sup>3)</sup> gewonnen. Mit  $\frac{1}{2}$  mg der Substanz gelang es, gut ausgebildete und unter dem

1) Dieses Präparat stammt aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Ruzicka. Ich möchte diese Gelegenheit wahrnehmen, um Herrn Prof. Ruzicka, der mich in das Studium der Naturstoffe einführte, meine tiefste Dankbarkeit auszudrücken.

2) Ruzicka, Hösli und Ehemann, *Helv. chim. Acta* **17** (1934) 442.

3) M. Perutz, *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 328.

Polarisationsmikroskop sichtbare Blättchen von ungefähr  $0,6 \times 0,3 \times 0,02$  mm zu erhalten.

Es wurden dann drei Schwenkaufnahmen von  $15^\circ$  um die kristallographischen Achsen gemacht. (Am Anfang lag eine kristallographische

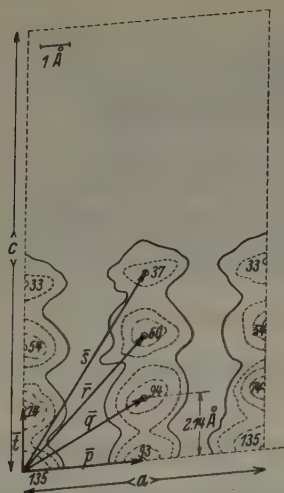


Fig. 1. Patterson-Projektion der  $(h0l)$ -Ebenen auf die Ebene  $(010)$ . Die ausgezogenen Linien verbinden die Punkte mit Nullwerten. Der Wert der einzelnen Maxima wird in der Figur angegeben.<sup>1)</sup>

Achse in der Ebene des Primärstrahles.) So stellte man folgende Werte fest:

$$a = 8,16 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad b = 6,36 \pm 0,02 \text{ \AA}; \\ c \sin \beta = 14,92 \pm 0,04 \text{ \AA}.$$

Aus der Statistik der Reflexe ergab sich die Raumgruppe  $P 2_1$ . Aus dem Weissenberg-Diagramm um die  $b$ -Achse ergab sich  $\beta = 84^\circ$ . Es wurden ferner die Äquator-Weissenberg-Diagramme um die  $a$ - und um die  $c$ -Achsen gemacht.

1) In allen Fig. verbinden die einzelnen Linien gleichwertige Punkte:

— Nullpunkte.      - - - - - 20.      - . . . . 25.  
- . . . . 40.      - . . . . 60.

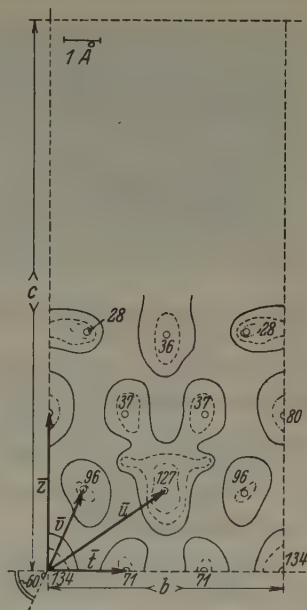


Fig. 2. Patterson-Projektion der  $(0kl)$ -Ebenen auf die  $(100)$ -Ebene längs der  $a$ -Achse.

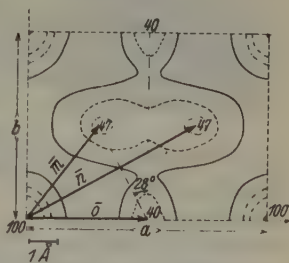


Fig. 3. Patterson-Projektion der Ebenen  $(hk0)$  auf die Ebene  $(001)$ .

Die Dichte wurde mit der Schwebemethode festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine Kaliumjodidlösung von der Dichte 1,33 hergestellt. Die Oberflächenspannung der Lösung wurde mit etwas Natriumdesoxycholat vermindert. Man fügte so lange Wasser hinzu, bis die Substanz

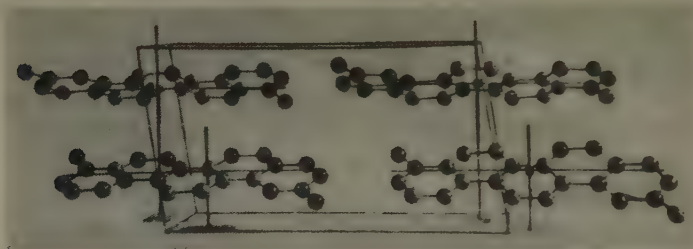


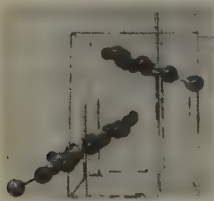
Fig. 4. Photographie der Molekülanordnung aus der *b*-Richtung.

beim Zentrifugieren in der Lösung suspendiert blieb. Die Dichte der Flüssigkeit war dabei  $d = 1,316 \pm 0,003$ .

Aus der Formel  $M = \frac{VdN_L}{10^{24}n}$  läßt sich das Molekulargewicht von  $308,7 \pm 3$  berechnen ( $N_L$  Loschmidtsche Zahl,  $n$  Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle.)

Patterson-Analyse. Patterson zeigte<sup>1)</sup>, daß eine Fourier-Reihe, die statt mit den Amplituden als Koeffizienten mit ihren Quadraten gebildet wird, zum Studium der Struktur sehr wichtig ist. In der Tat gibt jedes Maximum der Patterson-Reihe Auskunft über die in der Elementarzelle vorhandenen interatomaren Abstände. Als Koeffizienten der Patterson-Reihe wurde die Größe  $I/L$  benutzt, wo  $I$  den relativen Wert der Intensitäten darstellt (aus photographischen Weissenberg-Aufnahmen geschätzt) und  $L$  gleich dem Ausdruck  $(1 + \cos^2 2\Theta)/\sin 2\Theta$  ist.

Fig. 5. Photographie der Molekülanordnung aus der *c*-Richtung: die Molekülebenen treten sehr deutlich hervor.



Die Reihen wurden nach Beevers und Lipson<sup>2)</sup> gebildet unter Benutzung von je etwa 22, 11 und 5 gemessenen Intensitäten.

Die Figuren 1, 2, 3 zeigen die Patterson-Projektionen der Ebenen ( $h0l$ ), ( $0kl$ ) und ( $hko$ ) bzw. auf die ( $010$ ), ( $100$ ) und ( $001$ ) Ebenen.

1) A. L. Patterson, Physic. Rev. **46** (1934) 372; Z. Kristallogr. **90** (1935) 517.

2) H. Lipson und A. Beevers, Proc. physic. Soc. **48** (1936) 772.



Die drei Figuren geben ein klares Bild der Lage der Picen-Molekeln in der Elementarzelle: die Achse der Molekel läuft der  $c$ -Achse parallel. Aus Fig. 2 läßt sich leicht die Neigung der Molekelebene zu ungefähr  $28^\circ$  mit der  $bc$ -Ebene berechnen. Dieses wird nochmals in Fig. 3 bestätigt.

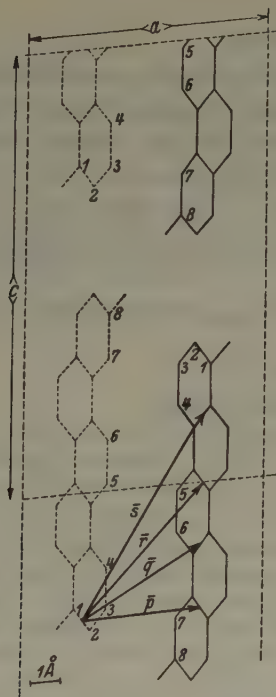


Fig. 6. Anordnung der Molekeln in der Elementarzelle: Projektion auf die (010)-Ebene.

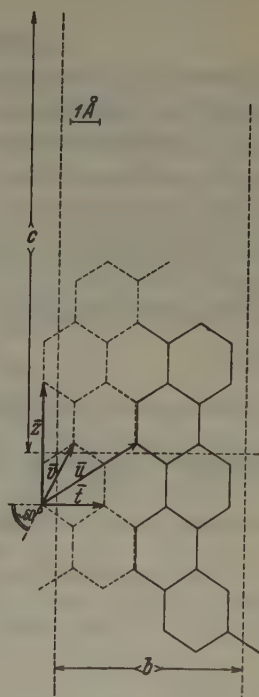


Fig. 7. Anordnung der Molekeln in der Elementarzelle: Projektion auf die (100)-Ebene längs der  $a$ -Achse.

Aus den aus der Patterson-Analyse erhaltenen Resultaten konstruierte ich das Modell der Elementarzelle. Fig. 4 und 5 stellen Photographien des Modells dar.

Mit den aus dem Modell gefundenen Koordinaten wurden die Struk-

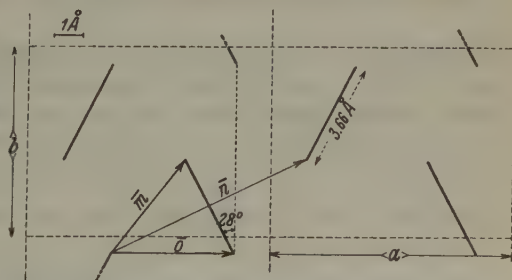


Fig. 8. Anordnung der Molekeln in der Elementarzelle. Projektion auf die Ebene (001) längs der  $c$ -Achse.

turamplituden für die (*h*0*l*)-Ebenen berechnet, die in ziemlich guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten sind.

Schließlich geben die Fig. 6, 7 und 8 eine schematische Darstellung der Projektionen der Elementarzelle auf die (010)-, (100)- und (001)-Ebenen längs der dritten Achse.

### **Zusammenfassung.**

Der durch Dehydrierung von vielen Triterpenen erhaltene Kohlenwasserstoff  $C_{24}H_{18}$  wurde röntgenographisch untersucht. Seine Struktur wurde mit Patterson-Reihen annähernd bestimmt, wobei sich ergab, daß es sich um das 1,8-Dimethylpicen  $C_{24}H_{18}$  handelte.

Herrn J. D. Bernal F. R. S., welcher meiner Arbeit großes Interesse schenkte, möchte ich auch hier meine größte Dankbarkeit aussprechen.

Für wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Dr. Fankuchen sehr verpflichtet.

Crystallographic Laboratory, Cambridge (Engl.).

Eingegangen 11. Februar 1938.

---

# Über den Plumbocalcit von Tsumeb, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Tarnowitzites.

Von Walter Siegl, Wien.

## Einleitung.

Das reichliche, gute Material von Plumbocalcit und Tarnowitzit aus Tsumeb gestattete es, beide Minerale eingehender zu untersuchen, wobei es hauptsächlich auf die Beantwortung der Frage ankam, wie das Bleicarbonat in den Plumbocalcit, bzw. Tarnowitzit eingelagert ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung ermöglichen es, zur Beantwortung der übergeordneten Frage der Ersetzbarkeit des Calciums durch Blei Beiträge zu liefern, da die Minerale Plumbocalcit und Tarnowitzit besonders bemerkenswerte Vertreter der Calcium-Blei-Minerale darstellen.

## I. Plumbocalcit.

### Bemerkungen zur Literatur.

Die Literatur über Plumbocalcit beschränkt sich auf einige wenige kürzere Beschreibungen, besonders der älteren Funde. Es sind das meist Angaben über die chemische Zusammensetzung und Dichte. Da die diesbezüglichen Daten mit denen des Plumbocalcites von Tsumeb im allgemeinen recht gut übereinstimmen, so soll nur das wichtigste hier angegeben werden.

Es handelt sich in der Hauptsache um Plumbocalcite von Leadhills<sup>1)</sup>, Wanlockhead<sup>2)</sup> und Bleiberg<sup>3)</sup>. Diese Plumbocalcite bilden, soweit sie in deutlichen Kristallen vorliegen, meist nur kleine sattelförmige Rhomboeder. Die Farbe variiert von gelb bis bräunlich. Die chemische Zusammensetzung schwankt innerhalb weiter Grenzen von etwa 1—23,75% Bleicarbonat. Gerade die trüben Kristalle weisen jeweils den höchsten Bleigehalt auf; so enthalten die trüben Kristalle von Leadhills bis 9,5% Bleicarbonat bei einer Dichte von 2,7—2,8, die von Wanlockhead 17,8% Bleicarbonat, wobei die Dichte um den Wert 2,7 schwankt. Schließlich wären die Bleiberger Plumbocalcite mit 23,75% Bleicarbonat hervorzuheben; bei letzteren wurde ein seidiger Schimmer besonders der obersten Schichten beobachtet.

Sind schon die kristallographischen Angaben sehr spärlich — bei dem Plumbocalcit von Wanlockhead ist ein Rhomboeder-Polkantenwinkel von  $104^{\circ}53'$  angegeben —, so ist mir überhaupt nur eine Bestimmung der Brechungsquotienten bekannt. Gaubert<sup>4)</sup> gibt für einen Plumbocalcit von Wanlockhead (1,9% Bleicarbonat, Dichte 2,73)  $\omega = 1,6668$ ,  $\varepsilon = 1,4904$  an.

1) N. Collie, J. Chem. Soc. London 55 (1889) 91; referiert in Z. Kristallogr. 20 (1892) 284.

2) Angaben aus Hintze, Bd. I, S. 2953.

3) H. Höfer und R. Schöffel, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1871, S. 80.

4) M. Paul Gaubert, Bull. Soc. franç. Minéral. 41 (1919) 88.

Über die Art und Weise des eingelagerten Bleicarbonates berichtet ebenfalls nur Gaubert in der eben zitierten Arbeit:

»Les cristaux sont opaques et cette opacité, due à la grande différence des indices de réfraction du carbonate de calcium et du carbonate de plomb, montre qu'il ne s'agit pas d'une solution solide, mais de la syncrystallisation de deux substances différentes«.

### Äußere Eigenschaften der Kristalle.

Die Vermutung, die sich im Laufe der Untersuchung auch bestätigte, daß diejenigen »Calcite«, bzw. »Plumbocalcite« von Tsumeb, die einen gewissen seidigen Schimmer zeigen und dabei in sattelförmigen Rhomboedern kristallisieren, bleihaltig seien, machte eine vorhergehende Ausscheidung nach dem Bleigehalt notwendig. Zur weiteren Untersuchung wurden naturgemäß nur die bleireichsten Stufen herangezogen. (Die Mehrzahl der Plumbocalcite hat sicherlich nur einen geringen Bleigehalt, der schätzungsweise unter 5% Bleicarbonat bleibt.) Aus der großen Anzahl von Plumbocalcitstufen aus Tsumeb wurden nur drei, schon qualitativ als sehr bleireich bestimmte, zurückbehalten.

Die ausgewählten Plumbocalcite sind kristallographisch unsauber und sehr flächenarm; meist ist nur das Grundrhomboeder ( $10\bar{1}1$ ) vorhanden, bei größeren Kristallen treten vereinzelt die Flächen ( $01\bar{1}2$ ) und ( $10\bar{1}0$ ) auf. An mehreren kleinen Spaltrhomboedern von Plumbocalcit aus Tsumeb und zum Vergleich von Bleiberg (Kärnten) wurden die Spaltwinkel gemessen. Die sattelförmige Ausbildung der Kristalle beeinträchtigt aber auch hier den Wert der Messungen so sehr, daß eine Berechnung des Achsenverhältnisses aus diesen Winkeln nicht in Frage kommt. Immerhin ist die Tendenz der Änderung der Winkel gegenüber dem reinen Calcit in der zu erwartenden Richtung erkennbar. Die Mittelwerte der Messungen sind:

Bleiberg:  $74\frac{3}{4}^\circ$ ,  $74\frac{1}{2}^\circ$ ,  $75^\circ$

Tsumeb:  $74\frac{1}{4}^\circ$ ,  $75\frac{1}{8}^\circ$ ,  $72\frac{1}{2}^\circ$

Tsumeb:  $71\frac{1}{2}^\circ$ ,  $73\frac{1}{2}^\circ$

Die Kristalle sind stets trüb und schwanken in der Farbe von grünlich-gelb über gelb zu hellbräunlich. Bezugnehmend auf die unten (S. 98) mitgeteilten Resultate der chemischen Analyse scheint es, wenigstens bei den vom Verfasser analysierten Plumbocalciten aus Tsumeb, die Regel zu sein, daß die Kristalle um so kleiner sind, je größer ihr Bleigehalt ist. Durchschnittswerte der Rhomboederkantenlänge sind in der Tab. I auf S. 97 angegeben. Die Rhomboederkantenlänge der vereinzelt größeren Kristalle übersteigt nicht 4 mm, die Mehrzahl der Kristalle hat eine solche von etwa 2 mm.



Auf den Stufen kommt der Plumbocalcit als jüngere Bildung bisweilen neben und auf Tarnowitzit vor. Dieses Aufwachsen ist nicht regellos, sondern findet gesetzmäßig statt. Dieselbe Verwachsung konnte auf einer Plumbocalcitstufe (Fig. 1) beobachtet werden, die allerdings keine Spur von Tarnowitzit, sondern nur mehr die orientierten Plumbocalcitrhomboeder als eine Art Perimorphose über Aragonit (Tarnowitzit) zeigt. Diese parallel orientierten Plumbocalcite umschließen, wie aus der Figur deutlich zu ersehen ist, sechsseitige prismatische Hohlräume, die einst von Tarnowitzit- oder Aragonitkristallen eingenommen wurden.

### Dichte.

Die Dichte des Plumbocalcites schwankt sehr. Da bei großen ganzen Kristallen ein konstanter Mittelwert nicht gewonnen werden konnte, wurden die Kristalle in etwa 1 mm<sup>3</sup> große Körner gespalten, um zu sehen, ob im Kristall eventuell Bereiche verschiedener Dichte vorhanden sind. Die jetzt erhaltenen Dichten streuten viel stärker. Es war also festgestellt, daß die Kristalle, die äußerlich keine Andeutung eines schichtenförmigen Aufbaues durch Farbänderung oder variable Trübung zeigen, nicht durchwegs gleichen Bleigehalt haben.

In der folgenden Zusammenstellung der Dichtewerte des Plumbocalcites (Westphalsche Waage bei 17° und mit Methylenjodid als Trennungsflüssigkeit) sind die Schwankungsbereiche der einzelnen Stufen angegeben (Tab. I). Die Kristalle wurden vor der Wägung in der Trennungsflüssigkeit längere Zeit unter stark vermindertem Luftdruck be-

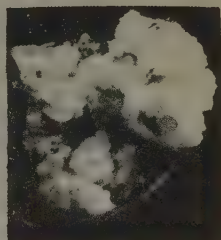


Fig. 1.

Tabelle I.

Stufe:	Rhomboeder- kantenlänge:	Dichte zwischen:	Fundort:
1	etwa 4 mm	2,686—2,813	Bleiberg
2		2,863—2,938	Tsumeb
3	etwa 3 mm	2,956—2,970	Tsumeb
4	etwa 3 mm	2,866—2,896	Tsumeb
5	etwa 2 mm	2,889—3,053	Tsumeb

lassen, um die schädliche Wirkung wenigstens der größeren Hohlräume zu vermindern.

Es erscheint demnach möglich, daß relativ größere zusammenhängende Partien der Kristalle schwerer, also vermutlich auch bleireicher sind. Daraufhin wurde das Material der Stufe 5 in mehrere Teile verschiedener Dichte getrennt, welche dann einzeln analysiert wurden.

### Analysen.

Eine vollständige quantitative Analyse erscheint bei einer solchen Inkonstanz der Dichte wenig zweckmäßig. Es wurden daher nur in einigen Fällen zur Orientierung sämtliche Kationen quantitativ bestimmt. Die Kohlensäurewerte sind zum Teil berechnet.

Die folgende Tab. II gibt die chemische Zusammensetzung der einzelnen Anteile der Stufe 5 und die dazugehörigen Dichtewerte.

Tabelle II.

Dichte zwischen:	% PbO	CaO	ZnO	MgO	CO <sub>2</sub>
2,889—2,936	8,16	48,64	0,53	0,52	40,62 <sup>1)</sup>
2,936—3,00	9,78	—	—	—	—
3,00—3,053	21,72	40,15	0,74	0,68	36,92 <sup>1)</sup>

Weiters seien die PbO-Werte der Stufen 3 und 4 mit der mittleren Dichte angegeben:

Stufe 3:  $D = 2,96$ , % PbO = 12,50

Stufe 4:  $D = 2,86$ , % PbO = 5,67

Die vollständige Analyse von Kristallen der Stufe 3 lautet:

12,50% PbO, 47,49% CaO, 0,37% ZnO  
0,52% MgO, 39,30% CO<sub>2</sub>,  $\Sigma = 100,18\%$

Auf den Zusammenhang zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung kann erst nach der nun folgenden Darstellung des röntgenographischen Verhaltens des Plumbocalcites eingegangen werden.

### Röntgenographische Untersuchungen.

Die Ergebnisse der Untersuchung in dieser Richtung können, wegen des sattelförmigen Aufbaues der Kristalle, der variablen Dichte und chemischen Zusammensetzung nur qualitativer Natur sein. Hauptsächlich wurden Debye-Scherrer-Diagramme hergestellt, die die wichtigsten Aufschlüsse boten. Der Vollständigkeit halber wurde noch eine Laue-Aufnahme senkrecht (0001) und eine Schwenkaufnahme von (10 $\bar{1}$ 1) um die lange Diagonale der Spaltfläche gemacht.

1) CO<sub>2</sub> berechnet.

Ohne weitere Einschränkung besteht nun erstens die Möglichkeit, daß im Plumbocalcit ein normaler Mischkristall vorliegt. Ein solcher müßte ein einheitliches, scharfes Debye-Scherrer-Diagramm geben, das im allgemeinen dem des Calcites noch ähnlich sein, sich von diesem aber durch eine Änderung der  $\alpha$ -Werte und durch relative Intensitätsänderung unterscheiden sollte. Für den Fall, daß im Plumbocalcit isomorphe Schichten verschiedenen Bleigehaltes vorlägen, wären entweder ein Diagramm, dessen Linien verwaschen wären, oder mindestens zwei Diagramme verschiedener  $\alpha$ -Werte zu erwarten. Für beide Fälle ist es jedoch notwendig, ein trigonales Bleicarbonat existenzfähig zu halten. Für sich allein ist ein solches sicherlich nicht beständig. Das erscheint durch die bedeutende Größe des  $Pb^{++}$ -Ions ( $1,32 \text{ \AA}$ ) gegenüber dem  $Ca^{++}$ -Ion ( $1,06 \text{ \AA}$ ) begründet, das heißt bei niederen Temperaturen wäre demnach nur die rhombische Modifikation des Bleicarbonates stabil. Doch ist die Annahme, daß der Calcit auf das Bleicarbonat umlagernd einwirkt (Isodimorphie), nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, und das besonders bei einer höheren Bildungstemperatur. Für diesen Fall wäre bei sinkender Temperatur im Plumbocalcit eine Entmischung unter Cerussitbildung zu erwarten.

Diesen Überlegungen steht die Möglichkeit, daß der Bleigehalt im Plumbocalcit, richtiger im Calcit, getarnt sei, zur Seite. Wobei unter Tarnung hier eine Einlagerung eines Gastkristalles in einen Wirtkristall verstanden ist (Tarnung zweiter Art nach H. Seifert). Die Kristalle sollten also anomale Eigenschaften besitzen. Für diesen Fall ist immer ein Calcitdiagramm, nicht unbedingt aber das des Cerussites zu erwarten, da die einheitlichen Cerussitpartien so klein sein können, daß sie noch nicht ein eigenes Diagramm geben, es ist dann aber mit einer, mit dem Bleigehalt zunehmenden Streustrahlung zu rechnen. Die im folgenden wiedergegebenen Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung zeigen nun deutlich, daß die Plumbocalcite tatsächlich anomale Mischkristalle darstellen.

Beim ersten Anblick einer Debye-Aufnahme von Plumbocalcit ist es klar, daß es sich hauptsächlich um einen Calcit handelt; eine Debye-Aufnahme eines isländischen Doppelspates stimmt bis auf eine stärkere, eine schwache Linie und auf einen Intensitätsunterschied einer Linie mit der eines Plumbocalcites vollkommen überein.

Es gelang nun einfach durch Mischen von sehr feinem Calcit- und Cerussitpulver in dem Verhältnis, wie es im Plumbocalcit vorliegt, dessen röntgenographisches Verhalten »synthetisch« darzustellen, womit eine einwandfreie Vergleichsmöglichkeit geschaffen war. Eine Debye-

Aufnahme dieser Mischung und je eine von Calcit und Cerussit erlauben im Vergleich mit einer von Plumbocalcit Entscheidendes über den Aufbau des letzteren auszusagen. Die folgende Fig. 2 gibt die vier Diagramme in schematischer Weise wieder. Der linke Rand zeigt die Lage für  $\alpha = 0^\circ$  an, von der aus die Entfernungen der einzelnen Linien in einem größeren Maßstab eingetragen sind. Die Länge der Linien soll ihre geschätzte Intensität darstellen. Die Daten der Aufnahmen sind kurz folgende: Bei allen Aufnahmen wurde die Strahlung  $\text{CuK}_\alpha = 1,539 \text{ \AA}$  und stets die gleiche Kamera (der doppelte Kameraradius  $2R = 57,294 \text{ mm}$ ,

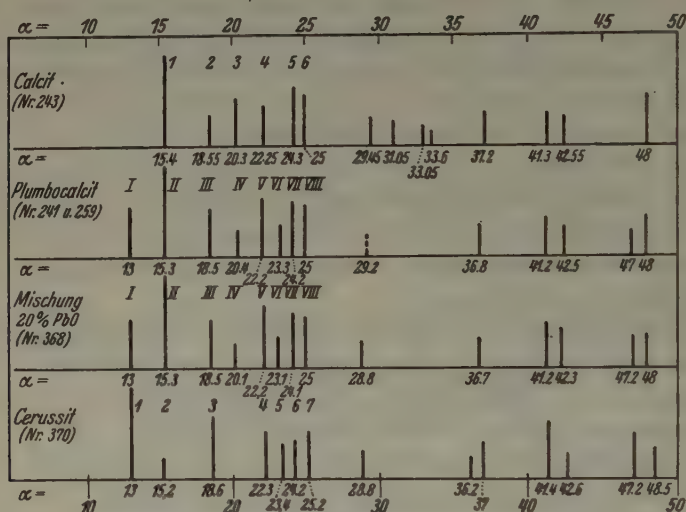


Fig. 2.

wobei  $0,5 \pm 0,00002 \text{ mm} = 1^\circ$ ) verwendet. Die Expositionsdauer war bei allen Aufnahmen 150 Min. bei einer Belastung von 40 KV Scheitelspannung und 15 mA. Es sei hier bemerkt, daß die besprochene Plumbocalcitaufnahme aus einer größeren Anzahl völlig übereinstimmender ausgewählt wurde.

In Betracht kommen hauptsächlich die ersten acht Linien. Auf diese folgt ein etwa 4 mm breiter Bereich, der bei allen Diagrammen linienfrei ist. Daran schließt sich eine große Anzahl schwacher und zum Teile unscharfer Linien, von denen nur einzelne gute gemessen wurden, die ebenfalls zum Vergleich herangezogen werden könnten.

Zur Vereinfachung der nun folgenden Beschreibung sind in der Fig. 2 die Linien des Plumbocalcites und die der Mischung mit römischen Ziffern bezeichnet.



Es ist leicht zu erkennen, daß die auffälligste hinzukommende Linie die I. ist; sie ist, wie aus dem Vergleiche mit dem Cerussitdiagramm zu entnehmen ist, die erste und stärkste Cerussitlinie. Ihre Intensität ist natürlich geringer geworden. Die II. ist wieder die erste des Calcites, ihre Intensität ist fast unvermindert. Nahezu an derselben Stelle hat der Cerussit seine 2. Linie, die aber so schwach ist, daß sie im Mischdiagramm nicht mehr feststellbar ist. Die III. Linie hat deswegen so wenig an Intensität verloren, weil die 3. Linie des Cerussites durch die an derselben Stelle stehende 2. Calcitlinie verstärkt wird. Die IV. ist die sehr abgeschwächte 3. des Calcites. Während also im Calcite die 3. die stärkste der Linien 2, 3 und 4 war, ist sie im Plumbocalcit die schwächste. Linie V ist aus der 4. Calcit- und Cerussitlinie gebildet, ihre Intensität ist daher stärker als die der einzelnen Linien. Die VI. ist die abgeschwächte 5. des Cerussites und gleichzeitig die zweite hinzukommende Linie. Die VII. und VIII. sind wieder gleich stark wie ihre fast an derselben Stelle befindlichen Ausgangslinien, welche die 6. und 7. des Cerussites und die 5. und 6. des Calcites sind. Daß einige der Linien I—VIII etwas hereinrücken, ist zwar auffallend, da die Erscheinung aber auch im Mischdiagramm auftritt, scheint sie nicht von Bedeutung zu sein.

Bezüglich der Linien nach dem leeren Teile sei hervorgehoben, daß fast alle stärkeren Linien des Calcit- und Cerussitdiagrammes nahezu die gleichen  $\alpha$ -Werte zeigen, also im Plumbocalcit und im Mischdiagramm mit unveränderter Intensität erhalten bleiben.

Beim Plumbocalcit tritt eine merkliche Streustrahlung auf, woraus zu schließen ist, daß ein gewisser Teil des Bleicarbonates in diesem Mineral in sehr feiner Verteilung vorliegt.

Die oben erwähnten Laue- und Schwenkaufnahmen liefern von der subparallelen Grobstruktur der Kristalle entsprechende Diagramme; die Reflexe treten einige Male auf, jedoch handelt es sich immer um solche von Calcit.

Das Resultat des Vergleiches der vier Diagramme bzw. der röntgenographischen Untersuchung des Plumbocalcites, ist also folgendes:

Das Mineral ist nicht homogen, sondern besteht aus Calcit und Cerussit, da beide Diagramme vorhanden sind. Das Calcitdiagramm dominiert und wird dazu noch von den Linien des Cerussites, die meist denselben Abstand haben, verstärkt.

Bezüglich Plumbocalcit bleiben nur noch die Fragen, wo und wie der Cerussit in dem Calcit eingebaut ist, und ob es möglich ist, aus den gewonnenen Tatsachen zu entscheiden, ob primär isomorphe Mischung

oder ein Einschuß eines orientiert auf Calcit verwachsenen Cerussites, also Tarnung zweiter Art, stattgefunden hat.

Es sei nun vorerst auf die Frage, Isomorphie oder Tarnung zweiter Art, unter Heranziehung der Resultate der Dichtebestimmung, der Analysen und der Röntgenaufnahmen eingegangen. Die röntgenographische Analyse allein läßt zwei mit dieser Untersuchungsmethode nicht unterscheidbare Fälle zu und zwar: Bereits eingetretene Entmischung und primäre Einlagerung von Cerussit.

Näherungsweise Analogieschlüsse aus dem Dichteverhältnis Calcit zu Aragonit berechtigen zur Annahme, daß ein eventuell eingelagertes trigonales Bleicarbonat eine geringere Dichte als der Cerussit besitzen müßte. Diese würde, wenn man einen recht großen Sicherheitsfaktor annehmen will, etwa einen Wert von  $6 \pm 0,5$  erreichen. Die Dichte der primären isomorphen Mischung sollte nun nach der Entmischung — wenn diese überhaupt ohne allgemeine Zersetzung des Minerals eintreten kann, würde sie das Volumen der Kristalle nicht verändern — erhalten bleiben, d. h. die gemessenen Dichtewerte müßten in dem oben angegebenen Bereiche schwanken.

Für den Fall der Tarnung zweiter Art sind die Dichtewerte nur nach oben hin begrenzt. Ein Maximum würde bei vollkommen störungsfreiem Einbau erreicht werden; die Werte sollten sich dann, von ganz geringen Abweichungen abgesehen, linear von der Dichte des Calcites bis zu der des Cerussites, abhängig von der chemischen Zusammensetzung bewegen. Ein Minimum kann nicht angegeben werden, da die Dichte bei sehr starken Störungen bis unter den Calcitwert gehen kann. Wenn man das Diagramm (Fig. 3) betrachtet, sieht man, daß die gemessenen Werte weit unter der für Isomorphie geforderten Dichte liegen, und außerdem bei zunehmendem Bleigehalte ihr gegenüber immer mehr zurückbleiben.

Die Tatsache, daß in keinem Falle die gemessene Dichte die der »isomorphen Mischung« erreicht, läßt es wohl zu, daß man von einem Einschuß von Cerussitpartikelchen sprechen kann, ein Ergebnis, das kristallchemisch weniger gezwungen erscheint, als die Annahme einer Dimorphie des Bleicarbonates und einer Entmischung bei einer Temperatur, bei der ein Platzwechsel der Ionen wohl noch wenig ausgiebig sein dürfte.

Die Beantwortung der Frage, wo die bleireichsten Partien im Kristall liegen, kann nur durch die Anwendung einer Färbemethode gegeben werden. Vom Verfasser wurde eine Kaliumbichromatlösung als Anfärbe-

mittel verwendet. Die Methode selbst wird bei dem folgenden Bericht über Tarnowitzit beschrieben, da sie hauptsächlich dort Anwendung gefunden hat.

Der in Fig. 4 dargestellte angefärbte Schnitt durch einen Plumbocalcit aus Tsumeb, den man zweckmäßig parallel der Hauptachse und möglichst gegen die Mitte des Kristalls zu führt, zeigt, daß der Rand intensiv gelb, der Kern aber nur schwach gelblich gefärbt ist. Man hat es also beim Plumbocalcit mit einem mehr oder weniger bleiarmen Kerne und einer bleireichen Hülle zu tun. Dieses Resultat entspricht vollkommen der variablen Dichte und der chemischen Zusammensetzung. Hier sei erwähnt, daß bleiarmer Plumbocalcite, wie zum Beispiel die der Stufe von Bleiberg, eben nur einen schmalen gelben Saum zeigen<sup>1)</sup>. Damit findet die Beobachtung, daß die Kristalle um so kleiner sind, je größer ihr Bleigehalt ist, eine Erklärung darin, daß der eingelagerte Cerussit das Wachstum sehr behindert, ein Verhalten, welches häufig bei beschränkter Mischkristallbildung und bei anomalen Mischkristallen beobachtet wird. Auch die sattelförmige Ausbildung der Plumbocalcite scheint von der Menge des eingelagerten Cerussits abzuhängen, da die bleiarmeren Kristalle von Tsumeb meist nur eine geringe Andeutung einer sattelförmigen Ausbildung zeigen.

Auf die letzte Frage, wie der Cerussit im Plumbocalcit eingelagert ist, kann nur auf Grund der Dimen-

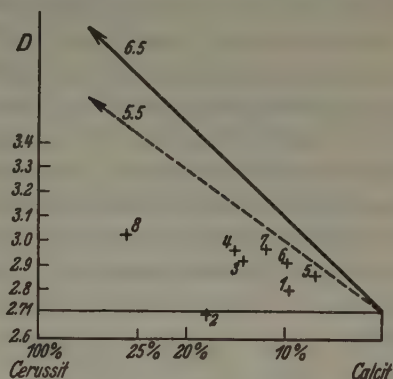


Fig. 3.

Punkt	Fundort	Dichte	% PbO	% PbCO <sub>3</sub>
1	Leadhills	2,7—2,8		9,5
2	Wanlockhead	2,7		17,8
3	Bleiberg	2,92		14,13
4	Tsumeb	2,96	12,50	14,96
5	„	2,86	5,67	6,78
6	„	2,912	8,16	9,71
7	„	2,968	9,78	11,70
8	„	3,026	21,72	26,00

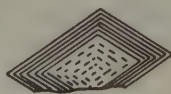


Fig. 4.

1) Diese Eigenschaft ergibt eine sehr einfache Methode zur Bestimmung von Plumbocalcit im Handstück: Läßt ein Tropfen einer Kaliumbichromatlösung auf einer Kristalloberfläche nach längerer Einwirkung einen gelben Fleck, also einen Niederschlag von Bleichromat zurück, so liegt ein Plumbocalcit vor.

sionen<sup>1)</sup> der Komponenten, nicht aber auf Grund von Beobachtungen oder Vergleichen eingegangen werden.

Es seien nun zwei Möglichkeiten der orientierten Verwachsung von Cerussit auf Calcit besprochen und zwar: (0001) des Calcites mit (001) des Cerussites und (10 $\bar{1}$ 1) des Calcites mit (032) des Cerussites, wobei in beiden Fällen die Zone Rhomboeder-Endfläche des Plumbocalcites mit der Zone [100] des Cerussites zusammenfällt.

Der Hinweis auf diese beiden Möglichkeiten ist insofern berechtigt, als es nicht ausgeschlossen ist, daß diese Verwachsungen auf die Tracht der Calcite im allgemeinen einen Einfluß ausüben könnten; so würde nach der ersten Regel vermutlich die Ausbildung einer (0001), nach der zweiten das gewöhnliche Rhomboeder (10 $\bar{1}$ 1) bevorzugt werden. Die zweite Regel scheint bei den Plumbocalciten tatsächlich Geltung zu haben, da diese bis jetzt mit Sicherheit nur in der früher erwähnten Tracht mit (10 $\bar{1}$ 1) als dominierender Fläche festgestellt werden konnten. Daß die Übereinstimmung der Dimensionen der Verwachsungsebenen in beiden Fällen recht gute sind, möge die nun folgende kurze Beschreibung der beiden Regeln dartun.

#### I. (001) des Cerussites auf (0001) des Calcites.

Die Maschen einer Calciumebene parallel (0001) bestehen im Calcit aus gleichseitigen Dreiecken mit einer Kantenlänge von 4,98 Å. Die ebenfalls reinen Bleiebenen parallel (001) im Cerussit sind aus gleichschenkeligen, fast gleichseitigen Dreiecken mit folgenden Dimensionen gebildet: Basis der Dreiecke [100] = 5,16 Å, die beiden anderen Seiten, die parallel der Spur der (110) liegen = 4,96 Å. Der Unterschied gegenüber der Seitenlänge der Calciummaschen wäre also 3,5%, bzw.  $\frac{1}{2}\%$ .

#### II. (032) des Cerussites auf (10 $\bar{1}$ 1) des Calcites.

Die Calciumionen bilden in der (10 $\bar{1}$ 1)-Fläche des Calcites rechteckige Maschen, deren lange Seite 4,98 Å und deren kurze Seiten 4,02 Å messen. Die (032)-Fläche des Cerussites besteht, wie aus dem Gitter leicht ersichtlich ist, gewissermaßen aus Bändern parallel [100] mit einer Breite von 4,17 Å. Das ist auch der Abstand der Bleionen in der (032) senkrecht [100], während der Abstand parallel [100] 5,16 Å beträgt. Diese Bänder wiederholen sich in Abständen von 20,86 Å. Die Orientierung der (032) des Cerussites auf der (10 $\bar{1}$ 1) des Calcites wäre nun so, daß [100] des Cerussites parallel der langen Diagonale der (10 $\bar{1}$ 1) zu liegen kommt. Die Differenz der Abstände ist recht gering, sie beträgt in der Richtung der langen Diagonale der (10 $\bar{1}$ 1) Fläche 3,5% und senkrecht hierzu 3,66%.

1) Der Arbeit über »Cerussit« von M. Y. Colby und L. J. B. LaCoste entnommen (Z. Kristallogr. 84 (1933) 299).



### Optisches Verhalten.

Die Beobachtung der Schattengrenze im Totalreflektometer ist beim Plumbocalcit auffälligerweise besonders für  $\omega$  recht schlecht. Als Einbettungsflüssigkeit wurde Methylenjodid ( $n = 1,7408$ ) verwendet. Die Messung wurde an einem größeren Kristall der Stufe 3 im Natriumlicht vorgenommen. Es wäre bei der erwähnten Undeutlichkeit der Schattengrenze zwecklos, die Brechungsquotienten mehr als dreistellig anzugeben. Mittelwerte aus mehreren Messungen sind:

$$\omega (Na) = 1,671, \varepsilon (Na) = 1,490.$$

Es erscheint bemerkenswert, daß bei einem Bleigehalt von 12,5%  $PbO$  (und dem, wenn auch geringen,  $Zn$  und  $Mg$ -Gehalt) die Werte der Brechungsquotienten nicht höher sind. Im übrigen stimmen die Brechungsquotienten nahezu vollkommen mit jenen überein, die Gaubert an einem Plumbocalcit (von nur 1,9%  $PbCO_3$ !) messen konnte. Es erscheint möglich, daß der Bleigehalt nur in geringem Maße eine Erhöhung der Brechungsquotienten bewirkt<sup>1)</sup>.

### Ergebnisse der Untersuchung.

Der Plumbocalcit wurde als anomaler Mischkristall erkannt. Das Bleicarbonat, welches, wie auf röntgenographischem Wege nachgewiesen werden konnte, in Form submikroskopischer Cerussitpartikelchen in den Calcit, möglicherweise orientiert, eingelagert ist, kann in gewissen Partien der Kristalle in beträchtlichen Mengen (26%  $PbCO_3$ ) vorkommen. Damit steht auch die variable chemische Zusammensetzung im Einklange. Schließlich kann die auffallend stark abweichende Dichte durch den unter Bildung feinsten Hohlräume vor sich gegangenen Einbau der Cerussitpartikelchen erklärt werden.

### Vorläufige Bemerkungen über die Verwachsung von Plumbocalcit auf Tarnowitzit (Aragonit).

Nachdem die Untersuchung des Plumbocalcites ergeben hat, daß sich dieser bezüglich der Dimensionen des Gitters vom Calcit nicht unterscheidet, ist es möglich, einiges über die zu Beginn der Arbeit erwähnte orientierte Verwachsung von Plumbocalcit auf Tarnowitzit<sup>2)</sup> oder Aragonit zu berichten.

Einzelne, auf Tarnowitzit aufgewachsene Plumbocalcite sind diesem gegenüber so orientiert, daß, wie A. Himmelbauer in mehreren Fällen

1) Teilweise unorientierte Einlagerung kleinster  $PbCO_3$ -Kristalle?

2) Die Kantenlängen der Elementarzelle des Tarnowitzites sind durchschnittlich bloß um 1% länger als die des Aragonites (s. S. 111).

zeigen konnte, die Zone (0001) — (10 $\bar{1}$ 1) des Plumbocalcites mit der Zone (001) — (110) des Tarnowitzites zusammenfällt. Die in dieser Zone liegende Rhomboederfläche ist ferner um etwa 10° gegen die (110)-Fläche geneigt, so daß die *c*-Achse des Plumbocalcites mit der (110)-Fläche einen Winkel von etwa 55° einschließt.

Ebenso orientiert ist (auch ohne Messung erkennbar) ein Teil der Plumbocalcite, welche die Hohlräume der auf S. 97 beschriebenen Stufe (Fig. 1) umschließen. Hier kann man auch eine bezüglich (001) des Wirtes symmetrische Stellung beobachten.

Gewöhnlich ist eine »Prismenfläche« (schematische Skizze bei Fig. 1) des Hohlraumes (da die Tarnowitzite wie die Aragonite Drillinge sind, so ist in der Prismenzone, der pseudohexagonalen Ausbildung entsprechend, die (110)-Fläche vorherrschend) fast nur von Plumbocalcitrhombokristallen der Stellung — (10 $\bar{1}$ 1) in der Zone [110] — besetzt. Auf den anderen Prismen befinden sich die Plumbocalcite nur ganz untergeordnet in der analogen Stellung, während die überwiegende Mehrzahl der Kristalle parallel den Rhomboedern auf Prisma 1 (s. Skizze) gestellt ist; es geht also offenbar von den auf Prisma 1 orientierten Plumbocalcitrhombokristallen eine orientierende Wirkung aus. Da die Rhomboeder auf Prisma 1 sich in zwei, bezüglich (001) des Wirtes symmetrischen Stellungen befinden, sind auch die anderen Prismen von zwei Systemen parallel gestellter Rhomboeder bedeckt.

Von einer Aufstellung eines Verwachsungsgesetzes muß vorläufig abgesehen werden, da eine befriedigende Erklärung dieser Orientierung aus der Struktur nicht gefunden werden konnte.

## II. Tarnowitzit.

Während die Ergebnisse der Untersuchungen am Plumbocalcit allein kaum zu einer entscheidenden Aussage über die Vertretbarkeit von Calciumionen durch Bleiionen berechtigen, werden die Resultate der Untersuchung des Tarnowitzites wegen der Isomorphie von Aragonit und Cerussit — Erfüllung der 2. Grimmschen Bedingung — von weit größerer Bedeutung für die obige Frage sein. Da die Differenzen der Dimensionen der Elementarzellen bei Zimmertemperatur unter dem Grenzwerte von 6% liegen — sie betragen durchschnittlich 5,3% —, so ist auch die 3. Grimmsche Bedingung für das Auftreten einer isomorphen Mischung erfüllt.

Da nun über den Tarnowitzit zwei neuere Arbeiten vorliegen, in welchen verschiedene Ansichten bezüglich der Beantwortung der Frage der Mischbarkeit und der Beständigkeit einer Mischung bei niedriger

Temperatur vertreten werden, war es naheliegend, im Anschluß an die Bearbeitung des Plumbocalcites den Tarnowitzit im Hinblick auf die obige Frage nochmals zu prüfen. Das reichlich vorhandene Material erlaubte nicht nur Ergänzendes zur Frage der isomorphen Mischbarkeit, sondern auch zur Kenntnis der Dichte, chemischen Zusammensetzung und der Verteilung des Bleigehaltes in den Kristallen wichtige Beiträge zu liefern.

### Literatur.

Bezüglich der älteren Literatur sei auf die Zusammenstellungen in den Handbüchern von Hintze und Doelter hingewiesen. Wichtiger erscheinen die beiden neuen Veröffentlichungen über den Tarnowitzit von Tsumeb von H. O'Daniel (1930)<sup>1)</sup> und N. H. Brundin (1933)<sup>2)</sup>. Die Hauptergebnisse dieser Arbeiten sind:

H. O'Daniel ist auf Grund seiner röntgenographischen Untersuchungen am Tarnowitzit der Ansicht, daß das Bleicarbonat isomorph in das Aragonitgitter eintreten kann. Eine Grenze der Mischbarkeit, die (wie er ursprünglich auf Grund seiner Analysen, die für den Tarnowitzit von Tsumeb einen ziemlich konstanten Bleigehalt von 6,33%  $PbCO_3$  ergaben, angibt) bei etwa 6% liegen sollte — er konnte kleine Cerussite auf Tarnowitzit beobachten —, gibt er nicht an, da er den Tarnowitzit von Postenje<sup>3)</sup> (15—48% Bleicarbonat), der ihm erst nach Abschluß seiner Arbeit bekannt wurde, ebenfalls als einen normalen Mischkristall ansieht. Für den Tarnowitzit von Tsumeb werden die Abstände der Elementarzelle angegeben und zwar aus den Drehkristallaufnahmen  $a_0 = 4,97 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 5,79 \text{ \AA}$ , während  $b_0 = 8,06$  aus dem kristallographischen Achsenverhältnisse berechnet wurde. Weiters konnte er durch Anfärben von Schnittflächen parallel (001) zeigen, daß die Kristalle eine bleereichere Hülle haben, deren Dicke aber nicht konstant sein soll. Er ist der Meinung, daß diese Hülle aus isomorphen Schichten unbekannten Bleigehaltes bestünde, daß also der Tarnowitzit ein Schichtkristall sei. O'Daniel stellte bereits fest, daß die Dichte der Tarnowitzite in jedem Falle geringer sei, als sie nach der chemischen Zusammensetzung sein sollte, ohne aber aus dieser Tatsache Folgerungen zu ziehen.

N. H. Brundin behauptet auf Grund seiner Debye-Scherrer-Aufnahmen, die, wie er angibt, das Diagramm des Aragonites und Cerussites gleichzeitig zeigen, daß die gegenwärtigen Tarnowitzite bereits aus zwei Phasen bestehen, daß also schon Entmischung eingetreten sei. Als Ursache einer Entmischung führt er eine Temperatursenkung an. Er nimmt also bei höherer Temperatur eine (wegen der großen Unterschiede in den Radien von  $Ca^{++}$  und  $Pb^{++}$ ) beschränkte Mischbarkeit an. Die Mischungslücke soll bei 9% Bleicarbonat (einem maximalen, aus dem Handbuche von Hintze entnommenen Werte) beginnen.

1) H. O'Daniel: »Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumeb-Otavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Vertretung von  $Ca^{++}$  und  $Pb^{++}$ «. Z. Kristallogr. 74 (1930) 333.

2) N. H. Brundin, »Röntgenographische Untersuchung von Tarnowitzit«. Kungl. fysiograf. sällsk. i Lund förh. 2 (1933) 1.

3) S. P. Steranovic, Ann. géolog. de la péninsule balkanique 7 (1922) 1. Dem Verfasser war es leider nicht möglich, eine Probe dieses Tarnowitzites zu bekommen.



### Beschreibung des Aussehens der Kristalle und Bemerkungen zu ihrer kristallographischen Meßbarkeit.

Zu der eingehenden Beschreibung des Aussehens des Tarnowitzites, die O'Daniel gegeben hat, sei noch hinzugefügt, daß es neben den durchsichtigen, leicht schlierigen Kristallen auch solche gibt, deren trübe Partien im Bereiche einer Anwachspyramide (001) auftreten, deren Spitze in ihrer Lage jedoch stark variiert. So gibt es Stufen, bei denen die Kristalle nur eine, im Verhältnisse zu ihrer Länge kurze, aber rasch sich verbreiternde Anwachspyramide zeigen, dann solche, bei denen der Keimpunkt mit dem des Kristalles zusammenfällt und schließlich solche, bei denen die Anwachspyramide bereits ein Pyramidenstumpf ist, also die



Fig. 5.

trüben Partien eigentlich schon einen Großteil des Kristalles einnehmen. Im letzten Falle haben die Kristalle eine oft kaum mehr sichtbare klare Hülle. Die drei nebenstehenden schematischen Zeichnungen (Fig. 5) mögen die drei Fälle wiedergeben.

Der umgekehrte Fall einer trüben Hülle ist nicht beobachtet worden. Im Bereiche dieser Anwachspyramiden sind die Trübungen schichtenförmig, meist parallel (112) angeordnet, was besonders gut bei im allgemeinen klaren Kristallen zu sehen ist, die nur wenige trübe Schichten zeigen. Die beiden 1 cm langen und 0,5 cm breiten Kristalle, die mir Prof. Hadding in dankenswerter Weise aus dem Originalmateriale Brundins überlassen hat, zeigen gröbere Schichten ausnahmsweise parallel (111) recht deutlich.

Offenbar steht auch die Beobachtung, daß bei der Mehrzahl der Kristalle die auftretenden Prismen stets stark glänzen, während einige oder alle am Kopf auftretenden Flächen matt oder korrodiert erscheinen, mit den trüben Schichten im Zusammenhang. Diese Eigenschaft und vor allem die immer auftretende Zwillingsbildung beeinträchtigen die kristallographischen Messungen so sehr, daß ein aus solchen Messungen<sup>1)</sup> berechnetes Achsenverhältnis nur sehr unsichere Werte ergeben kann. Ferner sind die Flächen derart schlecht, und zwar auch bei den kleinen, scheinbar tadellosen Kristallen, daß man in jedem Falle eine ganze Schar ineinander übergelagerter Reflexbilder bekommt.

Bezüglich der Tracht der Tarnowitzite wäre hervorzuheben, daß die

1) Differenzen in der Prismenzone bis zu 5° (auch nach O'Daniel)!



weitaus am häufigsten auftretenden, ganz oder wenigstens teilweise trüben Kristalle meist die einfache Kombination (110) und (112) dominierend, nach O'Daniel Typ I, zeigen, während die selteneren, fast klaren Kristalle bedeutend flächenreicher sind (Typ II—IV) und im allgemeinen in der Tracht vom Aragonit des Typus Horschensz oder Korlat wenig abweichen.

### Dichte und chemische Zusammensetzung.

Die Dichte des Tarnowitzites schwankt ebenso wie die des Plumbocalcites. Gemessen wurde sie auf dieselbe Weise wie beim Plumbocalcit, nur daß auf das Verweilen im Vakuum besonderer Wert gelegt wurde. Die Resultate am Originalmaterial Brundins mögen ein Beispiel für die Schwankungen geben: Die Dichte des ganzen Kristalles, nicht evakuiert, war 2,927 (also unter Aragonit), die des evakuierten 2,964. In den Kristallen sind also zweifellos Hohlräume vorhanden; um das Eindringen der schweren Flüssigkeit in diese zu erleichtern, wurde der Kristall in einige Stücke zerbrochen, von denen drei schließlich die Dichte 3,045 und eines 3,02 erreichten.

Wenn genügend große Kristalle zur Verfügung stehen, so ist es möglich, die klare Hülle der Kristalle mechanisch von einem trüben Kerne zu trennen. Die Dichtebestimmung zeigt dann, daß die Hülle stets leichter als der Kern ist.

Kern:  $D = 3,09, 3,038$ ; Hülle:  $D = 3,025, 3,007$ .

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung sei, wie schon O'Daniel festgestellt hat, hervorgehoben, daß als Kationen nur die Elemente Calcium und Blei auftreten. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Dichtebestimmung und der chemischen Analysen der beiden Autoren und der eigenen Bestimmungen zusammengestellt.

% $PbCO_3$	Dichte	Analytiker	Bemerkung
3,9	2,993	Brundin	—
6,33	3,015	O'Daniel	—
6,4	3,028	Verfasser	gelbe Kristalle
6,03	3,045	Verfasser	farbl. klar $D_{\max} = 3,064$
8,83 <sup>1)</sup>	3,020	Verfasser	Mat. v. Brundin
8,98	3,110	Verfasser	Tarnowitzit v. Tarnowitz (Friedrichsgrube)

Dichtebestimmungen und Analysenwerte sind in das Diagramm (Fig. 6), welches dem in der Fig. 3 dargestellten ähnlich ist, eingetragen.

1) Hier wurde nur eine Bleibestimmung durchgeführt, die übrigen drei Zahlen sind Mittelwerte.

Man ersieht, daß in keinem Fall, auch nicht bei den klarsten Kristallen, die (falls sie als ganze eine isomorphe Mischung wären) nur eine geringe Abweichung von der geforderten Dichte zeigen sollten, die maximale Dichte

erreicht wurde. Bezüglich der klaren Kristalle wäre noch hervorzuheben, daß diese den geringsten Bleigehalt aufweisen, daß aber ihre Dichte höher ist als die mancher blei-reicheren Kristalle.

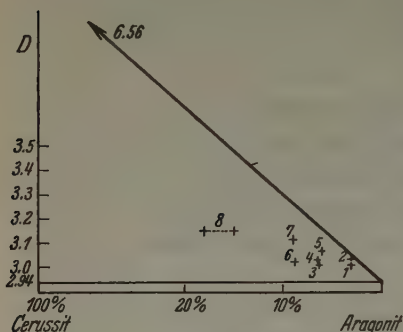


Fig. 6.

Punkt	Dichte	Fundort	% $PbCO_3$
1	3,007	Tsumeb	3,12
2	3,025	(Hülle)	
3	3,015	Tsumeb	6,33
4	3,028	O'Daniel	
		(gelbe Kr.)	6,4
5	3,064	Tsumeb	
		(farbl. Kr.)	6,03
6	3,020	Tsumeb	
		(Brundin)	8,83
7	3,110	Tarnowitz	8,98
8	3,15	Postenje	15–18%

### Röntgenographische Untersuchung.

In den beiden zitierten Arbeiten, besonders aber in der Brundins, wurde das Schwergewicht auf die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung gelegt. Bemerkenswerterweise treten aber gerade hier die stärksten Gegensätze in der Ansicht über den Aufbau des Tarnowitzites auf. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, den Tarnowitzit neuerlich röntgenographisch zu untersuchen. Nach den Angaben O'Daniels würden Schwenkaufnahmen mit etwas geringeren  $\alpha$ -Werten zu erwarten sein als in den zum Vergleich und zur Ausschaltungeventuell auftretenden

der Fehler herangezogenen, natürlich gleich orientierten Schwenkdiagrammen. O'Daniel hält ferner ein Abwechseln verschieden bleihaltiger isomorpher Schichten parallel (110) und (010) für wahrscheinlich. Wenn nun die Schichten bereits so stark sind, daß sie sich, wie er angibt, durch ihr verschiedenes optisches Verhalten verraten, so müßte es möglich sein, während einer Aufnahmeserie von der Oberfläche bis in den Kern des Kristalles vordringend, einmal das eine, dann das andere Diagramm, oder, wenn sie nahe beieinander liegen, oder wenn überhaupt mehrere Schichten untereinander verschiedenen Bleigehaltes vorlägen, auf einmal mindestens zwei scharfe oder ein unscharfes Diagramm zu erhalten.

Daraufhin wurden Schwenkaufnahmen der drei Endflächen und der (110) hergestellt: außerdem wurde das röntgenographische Verhalten in ver-

schiedenen Schichten parallel (010) und (110) durch Schwenkaufnahmen geprüft. In allen Fällen wurde ein scharfes Diagramm erhalten, das einem analogen Schwenkdiagramm von Aragonit weitgehend entsprach; bloß die Aufnahmen der  $b$ -Flächen zeigten eine geringe Verkleinerung der  $\alpha$ -Werte. Da O'Daniel die Werte für [100] und [001] aus den Diagrammen, den Identitätsabstand  $\perp$  (010) aber aus dem sehr unverlässlichen kristallographischen Achsenverhältnis berechnet hat, so war es nur mehr notwendig, den letzteren Wert neuerlich aus den Schwenkaufnahmen zu bestimmen, wobei ein merklich kleinerer Wert herauskam. Die Kantenlängen des Elementarkörpers des Tarnowitzites wären also:

$$a_0 = 4,97 \text{ \AA}, \quad b_0 = 8,015 \text{ \AA}, \quad c_0 = 5,79 \text{ \AA}.$$

Zu diesen Ergebnissen ist allerdings zu bemerken, daß sich diese Werte nur sehr wenig von denen des Aragonites ( $a_0 = 4,94 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7,94 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,72 \text{ \AA}$ ) unterscheiden; die Differenz beträgt also durchschnittlich 1%. Wichtig ist jedenfalls, daß qualitativ eine geringe Gitteraufweitung, also eine geringe isomorphe Mischbarkeit festgestellt werden konnte.

Im Gegensatz hierzu steht das Ergebnis, welches N. H. Brundin auf Grund seiner Debye-Scherrer-Aufnahmen erhalten hat. Brundin konnte, wie schon erwähnt, zeigen, daß der Tarnowitzit aus reinem Aragonit und Cerussit besteht. Es erschien daher angebracht, die Versuche Brundins zu wiederholen. Die Apparatur, Spannung, Strahlung und die Belichtungszeiten waren dieselben wie bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen des Plumbocalcites. Zum Vergleich diente eine Aufnahme von Aragonit (Horschenz), von Cerussit (Tsumeb) und von einer Mischung von Aragonit und Cerussit im selben Verhältnis, wie sie bei den bleireichsten Tarnowitziten vorliegt, also eine Mischung von 9% Cerussit und 91% Aragonit. Diese Mischung lieferte eine Aufnahme, die neben dem Aragonitdiagramm mit voller Sicherheit auch ein solches von Cerussit feststellen ließ. Es wurden nun Debye-Aufnahmen von den trüben Partien und von der klaren Hülle gemacht, dann wieder wurden die schwersten Teile der Kristalle und schließlich auch die bleireichen Tarnowitzite von Tarnowitz und das Originalmaterial von Brundin untersucht. In allen Fällen ist dasselbe Resultat erhalten worden, und zwar ein Diagramm, das in jeder Hinsicht, also sowohl bezüglich der  $\alpha$ -Werte, als auch in der Intensität, mit dem Aragonitdiagramm vollkommen übereinstimmte. Das Liniensystem des Cerussites konnte in keiner Aufnahme nachgewiesen werden. Daß ein »Aragonit«-Diagramm erhalten wurde, scheint seinen Grund darin zu haben, daß wegen der Schärfe der Linien eine Kamera mit kleinem Radius verwendet wurde, und daß ferner die aus

den Schwenkaufnahmen gewonnenen Elementarabstände etwas zu hoch sein dürften. Eine lineare Aufweitung, die von 6% Bleicarbonat bewirkt werden könnte, würde nämlich bloß folgende Differenzen der Elementarabstände von Tarnowitzit und Aragonit ergeben:

$$\begin{aligned}[100] &= 0,012 \text{ \AA}, & [010] &= 0,03 \text{ \AA}, \\ & & [004] &= 0,025 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß allein auf Grund von Debye-Scherrer-Diagrammen, die sich von einem Aragonitdiagramm praktisch nicht unterscheiden, nicht behauptet werden darf, daß ein reiner Aragonit vorliegt.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung ist kurz folgendes: Es findet jedenfalls eine isomorphe Mischung von rhombischem Calciumcarbonat und Bleicarbonat statt. Der morphotropische Effekt dieser Mischung ist aber noch so gering, daß er nicht mit der in diesem Falle erforderlichen Genauigkeit angegeben werden kann. Die Anwesenheit von Cerussit, und auch von isomorphen Schichten, wie sie O'Daniel vermutet, konnte röntgenographisch nicht bestätigt werden. Das nur teilweise befriedigende Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung des Tarnowitzites erlaubt noch keine Stellungnahme zu den Ansichten Brundins und O'Daniels, erfordert vielmehr die Anwendung anderer Methoden, die etwas über die Art und die Verteilung des chemisch nachgewiesenen Bleicarbonates aussagen können, in der Erwartung, daß schließlich die Gesamtheit der Ergebnisse eine möglichst sichere Beschreibung des Aufbaues des Tarnowitzites gestattet. Besonders wertvoll war nun in dieser Hinsicht die Anfärbemethode.

### Anfärbe- und Ätzversuche:

Die Anfärbung der bleihaltigen Carbonate beruht auf der Fällung der Bleitionen durch Kaliumbichromat als Bleichromat. Diese Fällung wird durch die Löslichkeit von Aragonit in einer Kaliumbichromatlösung (kalt gesättigt) ermöglicht. Da die Fällung im Moment des Freiwerdens der Bleitionen erfolgt und der Niederschlag an seinem Bildungsort relativ gut hält, ist die Methode zur Lokalisierung des Bleigehaltes in den beiden Calcium-Bleicarbonaten recht gut verwendbar.

Die recht einfache Durchführung der Anfärbung sei kurz dargestellt: Die zu färbende Fläche wird, nach oben schauend, horizontal in eine zur Beschleunigung der Reaktion auf etwa 30° erwärmte Kaliumbichromatlösung gelegt. Nach 20 Minuten ist das Mineral meist stark genug angefärbt und wird dann in der Lösung vorsichtig umgedreht, wodurch das überschüssige Bleichromat entfernt wird, so daß die Feinheiten der Anfärbung besser zum Ausdruck kommen. Der Niederschlag ist soweit



haltbar, daß er getrocknet weder abgeblasen werden kann, noch bei der Wärme eines starken Lichtbündels einer Bogenlampe abblättert<sup>1)</sup>.

Die oben erwähnte Ätzung des Aragonites in einer Kaliumbichromatlösung kann nun auch zur Sichtbarmachung makroskopischer, im Aragonit eingeschlossener Cerussitpartien verwendet werden, welche aus folgendem Grunde bei der Anfärbung nicht herauskommen. Ein diesbezüglich angestellter Versuch zeigte nämlich, daß Cerussit auch bei langem Liegen in der Kaliumbichromatlösung nicht geätzt und auch nur sehr schwach angefärbt wird. Diese Erscheinung ist in der Bildung einer<sup>2)</sup> schützenden Bleichromathaut um den Cerussit begründet. Da die Ätzung nur eine minimale ist, erleidet das Reflexionsvermögen der Flächen keine Verminderung. Geht man nun auf die Feststellung von eingelagertem Cerussit im Tarnowitzit aus, so ist es nur notwendig, den Niederschlag, der sich auf der vorher polierten Schnittfläche gebildet hat, zu entfernen und nachzusehen, ob eventuell Partien mit unverändertem Reflexionsvermögen vorhanden sind.

Es sei nun auf das verschiedene Verhalten der Tarnowitzite bezüglich der Anfärbung und Ätzung eingegangen. Schon O'Daniel hat, wie erwähnt, an Schliften parallel (001), die er mit Schwefelwasserstoffwasser anfärbte, Schichten verschieden starker Anfärbbarkeit, also auch wechselnden Bleigehaltes parallel den Prismenflächen und auch der bisweilen auftretenden (010) festgestellt. Die Versuche des Verfassers bilden also nur mehr eine Ergänzung, die über die tatsächliche Lage dieser Schichten in den Tarnowitzitkristallen Aufschluß geben soll; hierzu sind vor allem Schnitte parallel der *c*-Achse von Bedeutung. Vorher wurden die Kristalle als solche angefärbt, wobei sich herausstellte, daß nur die am Kopf auftretenden Flächen stark anfärbbar sind, während die Flächen der Prismenzone nur schwach gelb werden. Diese Eigenschaft wurde bei allen Tarnowitziten beobachtet. Die in den Kristallen auftretenden Trübungen und die Anfärbung der ganzen Kristalle lassen den Schluß zu, daß die überwiegende Menge des Bleicarbonates in der Anwachspyramide zu suchen sein wird. Die angefärbten Schriffe parallel der *c*-Achse zeigen nun sehr deutlich, daß das tatsächlich der Fall ist, und geben außerdem Aufschluß über die Verteilung des Bleies in der Anwachspyramide. Die fast ganz

---

1) Die Betrachtung und Abbildung der angefärbten Schriffe erfolgt am besten im starken durchfallenden Lichte, indem man den Kristall auf die Mattscheibe eines Mikrophotoapparates projiziert. Bei der Abbildung ist das Pausen auf der Mattscheibe einer Photographie vorzuziehen, da bei dieser alle nebensächlichen Details und eventuelle Verletzungen nur störend wirken würden.

2) Sehr dünnen.

klaren und farblosen Tarnowitzite von Tsumeb geben eine ziemlich homogene Anfärbung, also ist auch der Bleigehalt in diesem Falle in der Anwachspyramide recht gleichmäßig verteilt; es ist wohl zu sehen, daß es sich auch hier um Schichten handelt, jedoch sind sie so fein und so nahe beieinander, daß sie nicht aufgelöst werden können. Die gelblichen, bisweilen recht groß werdenden Kristalle, die oft leichte Trübungen aufweisen, zeigen einen Schichtenbau, wie er in der Fig. 7 dargestellt ist. Man sieht, daß in der Anwachspyramide immer wieder bleireichere von bleiarmer Schichten von ungleicher Dicke überwachsen werden. Daß die trüben Schichten, die häufig in der Anwachspyramide auftreten, auf einen größeren Bleigehalt zurückzuführen sind, kann ebenfalls durch die

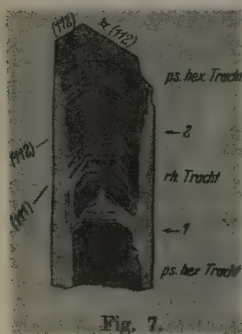


Fig. 7.

Anfärbung gezeigt werden. In Kristallen, deren Prismenzone frühzeitig infolge Störung durch benachbarte Kristalle nicht ausgebildet werden konnte, die also nur die Pyramiden (meist (112)) zeigen, sind die bleireichen Schichten nur parallel diesen Pyramiden vorhanden; die Kristalle sind also nur aus der Anwachspyramide aufgebaut. Die bleireichen Schichten sind durch mehrere Kristalle hindurch verfolgbar, also erfolgte die Bleieinlagerung gleichzeitig in allen Kristallen der Druse.

Das Hauptergebnis der Anfärbeversuche an intakten Tarnowitziten ist folgendes: Der Bleigehalt des Tarnowitzites ist im Kristall nicht gleichmäßig verteilt. Die Gesamtanwachspyramide der Kopfflächen ist bleireicher als die Hülle. In der Anwachspyramide wechseln Schichten verschiedenen Bleigehaltes miteinander ab. Wenn es auch nicht möglich ist, die Schichten der Anwachspyramide mechanisch zu trennen, gelingt es doch leicht, die Hülle zu isolieren und ihren Bleigehalt festzustellen. Eine mikrochemische Bleibestimmung in der Hülle ergab 3,12% Bleicarbonat. Durch diese Analyse ist also nicht nur das qualitative Ergebnis der Anfärbeversuche bestätigt, sondern auch in quantitative Form gebracht worden. Außerdem ist der Einwand, daß die Anfärbbarkeit in der Anwachspyramide auf ihn im Vergleich zur Hülle lockerem Gefüge beruhe, hinfällig.

Eine extreme Stellung bezüglich der Bleieinlagerung scheinen die Tarnowitzite aus dem Originalmaterial Brundins einzunehmen. Die Anfärbung ist schwächer und außerdem ist im Bereich der Anwachspyramide das Auftreten größerer Hohlräume, die natürlich auch schon vor der Anfärbung sichtbar waren und dabei ein den angefärbten Schnitten

ähnliches Bild ergeben, charakteristisch. In diesen, den Schichten des Kristalles parallel laufenden Hohlräumen konnte nun durch die oben erwähnte Ätzung Cerussit nachgewiesen werden. Diese kleinen Cerussitkriställchen nehmen nicht eine beliebige Lage in den Hohlräumen ein, es ist vielmehr, da sie mit einer scharfen Grenze gegen die unterhalb liegende Schicht absetzen, sehr wahrscheinlich, daß die kleinen Cerussite auf der Unterseite der Hohlräume, d. h. auf ehemaligen Pyramidenflächen, hier (111), verwachsen sind. Bezüglich der Bildung wären die im Inneren der Anwachspyramide auftretenden Kriställchen mit denen zu vergleichen, die Prof. Himmelbauer orientiert auf den Pyramiden (112) einiger Tarnowitzite gefunden und gemessen hat<sup>1)</sup>.

Anschließend sei das Ergebnis der weiteren Beobachtungen an einem kleinen eingelagerten Cerussitkristall berichtet:

Durch Brechen des Tarnowitzitkristalles konnte ein solcher Hohlraum geöffnet werden, in dem neben einigen ganz kleinen Kristallen ein etwas größerer, linsenförmiger gefunden wurde, der dann aus dem z. T. von sehr lockerer Tarnowitzitsubstanz erfüllten Hohlraum herauspräpariert werden konnte. Dieser Kristall war etwa 0,3 mm breit und 0,15 mm hoch. Unter der Lupe waren vier sehr stark glänzende, und (im Gegensatz zu Tarnowitzit) gute Flächen zu sehen; es gelang mit dem Theodolitgoniomter 22 Flächen zu messen. Aus der stereographischen Projektion war ferner zu ersehen, daß man es mit einem Drilling nach (110) zu tun hatte. Die Flächen 001, 010, 012, 011, 021, 052, 072, 134, 138 und 123 konnten indiziert werden, während einige andere wegen der Winkelbeeinflussung durch die Verzwillingung nicht mehr mit Sicherheit bestimmt werden konnten; aus demselben Grunde konnte das Achsenverhältnis nicht mit der gewünschten, d. h. zum Vergleiche mit Aragonit notwendigen Genauigkeit ermittelt werden. Daß der Kristall tatsächlich ein Cerussit war, zeigte sein Verhalten in der Kaliumbichromatlösung; er färbte sich schwach gelb an und blieb erhalten, während die ihn umgebenden Partien von Tarnowitzit gelöst wurden.

Die kristallographischen Messungen an dem kleinen Cerussitkristall und sein Ätzverhalten zeigten, daß er mit den von Himmelbauer beobachteten aufgewachsenen Cerussitdrillingen in bezug auf seine kristallographischen Eigenschaften weitgehend übereinstimmte. Ob dieser eingeschlossene Cerussit orientiert aufgewachsen war, ließ sich nicht feststellen. Es ist wohl naheliegend, für alle eingeschlossenen makroskopischen Cerussite die gleiche Bildungsweise anzunehmen<sup>2)</sup>.

1) Bericht an anderer Stelle.

2) Daß röntgenographisch vom Verfasser in dem Tarnowitzitmaterial Brundins



Anschließend sei ein Tarnowitzit erwähnt, der nur mehr aus der intakten Hülle besteht, dessen Anwachs- und Wachspyramide 001 aber weitgehend zersetzt ist. Ihr Bereich ist zum Großteil von sehr lockerer Tarnowitzit-substanz erfüllt, in der jetzt sehr zahlreich Cerussite vorkommen. Wegen der leichten Zerbrechlichkeit dieser »Kristallruinen« ist nur mehr selten der Kopf eines Kristalles erhalten, der an vielen Stellen durchbrochen ist und so den lösenden Wässern leicht Zutritt in das Innere des Kristalles gewährt. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme dieser Tarnowitzite zeigte erwartungsgemäß neben dem Aragonitdiagramm sehr stark das Liniensystem des Cerussites.

Allgemein ist für den Tarnowitzit bezeichnend, daß zuerst die Anwachs- und Wachspyramide zersetzt wird. Die Bildung von Cerussitkriställchen wäre dann einfach durch eine Sammelkristallisation des in der Anwachs- und Wachspyramide fein verteilten Bleicarbonates zu erklären.

Nach der Anfärbbarkeit, d. h. nach der Bleiverteilung, kann man also vier Typen intakter Tarnowitzite unterscheiden:

1. Klare Kristalle, meist klein und farblos, die bleihaltigen Schichten sind gleichmäßig und dünn.
2. Klare Kristalle meist groß und gelblich, Bleiverteilung wie in Fig. 7.
3. Trübe Kristalle meist groß und milchweiß, Bleiverteilung wie in Fig. 7.
4. Kristalle mit groben Hohlräumen und makroskopischem Cerussit (Material von Brundin).

### Optisches Verhalten.

Wenn auch der Achsenwinkel und die Brechungsquotienten des Tarnowitzites bereits von O'Daniel bestimmt wurden, so war doch eine neuerliche Bestimmung der optischen Daten erwünscht, da die Werte O'Daniels mit einer isomorphen Mischung mit 6% Bleicarbonat nicht vereinbar sind.

Die Messung der Brechungsquotienten wurde am Totalreflektometer bei Natriumlicht an einer (010)-Fläche eines klaren Tarnowitzites vorgenommen. Die Werte der Brechungsquotienten sind folgende:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Eigene Messungen (Na)	1,5424	1,6945	1,6994
O'Daniel (Hg)	1,5397	1,6950	1,7026
Aragonit zum Vergleich (Na)	1,5300	1,6841	1,6859

Cerussit nicht nachgewiesen werden konnte, erklärt sich wohl dadurch, daß in den zur Aufnahme verwendeten Partien solche Cerussiteinschlüsse in zu geringer Menge enthalten waren.



Die Änderung der Brechungsquotienten entspricht durchschnittlich einer isomorphen Mischung von Aragonit mit 3% Bleicarbonat und steht damit im vollen Einklang mit der chemischen Zusammensetzung der Hülle.

Der Achsenwinkel wurde an einem größeren, gelblichen Tarnowitzit gemessen. Der Kristall, der hauptsächlich aus der Anwachsypyramide bestand, war natürlich auch ein Drilling, doch waren die einzelnen Individuen recht groß und frei von störenden Lamellen. Die Hülle des Kristalles, die bei der Herstellung des Schliffes zum Teil verloren gegangen war, wäre jedenfalls zu schmal gewesen, um in ihr den Achsenwinkel messen zu können. Die einzelnen Messungen wurden an verschiedenen Stellen des Schliffes vorgenommen, ohne daß aber eine merkliche Änderung des Winkels festgestellt werden konnte. Die angeführten Winkel wurden aus zahlreichen Messungen ermittelt.

$$2E_{B(687)} = 28^{\circ}15' \quad 2E_{D(589)} = 28^{\circ}29' \quad 2E_{G(431)} = 28^{\circ}52'$$

Diese Werte stimmen also ebenfalls mit denen O'Daniels recht gut überein, um so mehr, als die Resultate seiner Messungen, die er an verschiedenen Kristallen anstellte, nach seinen Angaben in einem Bereiche von  $29^{\circ} \pm 1^{\circ}$  liegen. Bezüglich der Dispersion wäre zu sagen, daß noch immer  $\varrho < \nu$  gilt, aber schwächer als im Aragonite. Der Wert des Achsenwinkels würde dem einer isomorphen Mischung von etwa 18% Bleicarbonat, also jedenfalls einer bleireicheren Mischung, als sie nach dem Gesamtbleigehalt zu erwarten wäre, entsprechen. Das Schwanken des Achsenwinkels ist, wie aus den Anfärbversuchen hervorgeht, von der Lage des Schliffes abhängig.

Anomale optische Erscheinungen wurden beim Tarnowitzit weder in der Hülle noch in der Anwachsypyramide beobachtet.

### Zusammenfassung.

Eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse beim Tarnowitzit, getrennt nach Anwachsypyramide und Hülle des Kristalles, ergibt die Tabelle auf der folgenden Seite.

Daß die Dichte, chemische Zusammensetzung und die Elementarabstände der Hülle zusammengehören, kann durch Einsetzen der experimentell gefundenen Werte in die Formel

$$n = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot D}{\text{Molgew.} \cdot 1,65} \rightarrow \frac{230,64 \cdot 3,007}{105,21 \cdot 1,65} = 3,99$$

gezeigt werden. Hierzu ist zu bemerken, daß die Elementarabstände durchschnittlich um  $0,02\text{--}0,03 \text{ \AA}$  zu hoch sein dürften, ein Plus, das aber

Anwachspyramide		Hülle
Bleigehalt	unbekannt	3,12% $PbCO_3$
Dichte	geringeren Bleigehalt vortäuschend	3,007, 3,025
röntgenograph. Ergebnis	— (Cerussit nicht nachgewiesen)	$a = 4,97 \text{ \AA}$ $b = 8,015 \text{ \AA}$ (neue Bestimmung) $c = 5,79 \text{ \AA}$
Anfärbbarkeit	sehr stark	schwach
optisches Verhalten	Achsenwinkel $2E$ $= 28^\circ 29'$ , (ca. 18% $PbCO_3$ entsprechend)	$\alpha = 1,5424$ $\beta = 1,6945$ $\gamma = 1,6994$ } ca. 3% $PbCO_3$ entsprechend
Trübung	keine bis sehr stark	keine
Ergebnis	nicht isomorphe Tarnung (Tarnung II. Art)	isomorphe Mischung (3% $PbCO_3$ )

durch die sicherlich etwas zu geringe Dichte wettgemacht wird; jedenfalls erhält man für die Anzahl der Moleküle im Elementarbereiche einen brauchbaren Wert. Die Brechungsquotienten, die einer isomorphen Mischung von durchschnittlich 3%  $PbCO_3$  entsprechen, und schließlich die geringe Anfärbbarkeit weisen ebenso auf die Zusammengehörigkeit der Einzelergebnisse hin.

Bezüglich der Hülle und wahrscheinlich auch der schwach anfärbbaren Partien in der Anwachspyramide kann auf Grund zahlreicher Versuche die Ansicht vertreten werden, daß diese Teile der Tarnowitzitkristalle aus einer isomorphen Mischung von beiläufig 3%  $PbCO_3$  und 97%  $CaCO_3$  aufgebaut sind.

Komplizierter ist das Verhalten der Anwachspyramide. Tatsache ist, daß in dieser mehr Bleicarbonat enthalten ist als in der Hülle. Wenn auch die Röntgenaufnahmen keine Anhaltspunkte für die Annahme einer bleireicheren isomorphen Mischung bieten und auch die Dichte der Tarnowitzite eigentlich gegen eine solche spräche, so ist die Möglichkeit einer Zersetzung, die mit Hohlraum- und Cerussitbildung einhergehen kann, nicht von der Hand zu weisen. Es ist also erforderlich zu zeigen, daß die Dichteverminderung, die stets beobachtet wurde und die auch für den Plumbocalcit charakteristisch ist, primär ist, d. h. daß sie durch die Art der Einlagerung des Bleicarbonates verursacht wurde.

Da man es im Falle des Tarnowitzites, wie aus der Anfärbung der Kristalle klar zu sehen ist, nicht mit einem Schichtkristall, sondern mit einem Kristall mit einer typischen Anwachspyramide zu tun hat — bleireichere Schichten parallel (110) wurden nicht beobachtet, —, so ist das gleichzeitige Auftreten isomorpher Schichten verschiedenen Bleigehaltes

sehr zu bezweifeln. Es wäre auch in Anbetracht der Häufigkeit und des merklich höheren Bleigehaltes der Schichten in der Anwachspyramide kaum anzunehmen, daß sich diese in den Diagrammen nicht zum Ausdruck brächten. Auch ist eine Entmischung in diesen Bereichen der Kristalle unwahrscheinlich, da eine solche erst bei beginnendem Platzwechsel der Ionen, also bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkte stärker eintreten kann; für die Einlagerung des Bleicarbonates an Lockerstellen ist die Menge dieses zu groß. Diese Überlegung führen nun zu dem Schlusse, daß es nur eine Einlagerung submikroskopischer Cerussitpartikelchen sein kann, die den bedeutenden Bleigehalt des Tarnowitzites — der Gesamtbleigehalt des Tarnowitzites von Postenje ist sogar 15–18% Bleicarbonat — ermöglicht hat. Die Annahme einer solchen primären Einlagerung von Cerussitteilchen, also eine nicht-isomorphe Tarnung (Tarnung 2. Art nach H. Seifert), macht vor allem die Verminderung der Dichte verständlich; ist es doch naheliegend, daß der Einbau von Cerussitpartikelchen nicht lückenlos vonstatten gehen wird. Bezüglich der Anfärbbarkeit sei erwähnt, daß die Bemerkung, daß der Cerussit nur schwach anfärbbar ist, nur für makroskopische Cerussite gilt. Der feinverteilte submikroskopische Cerussit bietet zur Anfärbung jedoch eine große Oberfläche, so daß sich Partien, in denen er reichlich eingelagert ist, wohl auch wegen der feinen Hohlräume, die ihn z. T. umgeben werden, durch intensive Gelbfärbung leicht erkennen lassen.

Die quantitative Angabe des Bleigehaltes dieser Schichten ist ebenfalls hinfällig, da dieser im Falle der Tarnung 2. Art variiert, da er bloß von der Konzentration der Bleiionen in der Mutterlauge abhängen wird. (Röntgenographisch ließ sich der Cerussit nicht nachweisen. Der von Brundin festgestellte Cerussit konnte durch das Ätzverhalten, nicht aber durch die Debye-Aufnahmen bestätigt werden.) Daß bei allen anderen Kristallen der Cerussit weder durch die Ätzmethode, noch röntgenographisch zum Ausdruck kam, dürfte hauptsächlich den Grund in seiner feinen Verteilung haben.

Die Messung des Achsenwinkels leitet nun zur Frage, ob der Cerussit im Tarnowitzit orientiert eingelagert ist, über. Die optische Methode ist aber, nachdem es sich möglicherweise um so kleine Cerussitpartikelchen handelt, daß sie zum Teil nicht einmal röntgenographisch reagieren, zur Beantwortung dieser Frage nicht geeignet, sondern gibt nur einen durchschnittlichen Bleigehalt in der Anwachspyramide an. Direkt, d. h. durch unmittelbare Messungen kann diese Frage wohl überhaupt nicht beantwortet werden, hingegen lassen die Ergebnisse der Anfärbung und die damit im Zusammenhange stehende Tracht der



Tarnowitzite die orientierte Einlagerung als die wahrscheinlichere erscheinen.

Die Betrachtung der Fig. 7 (S. 114), die einen angefärbten Schliff eines gelben schlierigen Tarnowitzites darstellt, lehrt, daß der Tarnowitzit bei geringer und gleichmäßiger Bleieinlagerung die Tendenz zeigt, die (111)-Fläche und mit ihr die »rhombische« Tracht (O'Daniel, Typ II—IV) auszubilden. Aus der Neigung der Schichten läßt sich leicht feststellen, daß diese im mittleren Abschnitt (zwischen Pfeil 1 und 2) der (111) entspricht. Die Bleieinlagerung in diesem Abschnitt war offenbar noch zu wenig wirksam, um die rhombische Tracht zugunsten der »pseudohexagonalen« zu unterdrücken. Erst die intensive Bleieinlagerung, die in der Höhe des zweiten Pfeiles erfolgt, ist imstande, die Trachtänderung durchzusetzen, die dann auch im endgültigen Habitus der Kristalle zum Ausdruck kommt. Diese Figur zeigt auch den umgekehrten Fall, daß, sobald die Bleieinlagerung nachläßt, die pseudohexagonale Tracht zurücktritt; bei Pfeil 1 beginnt diese Änderung. Es sei nebenbei erwähnt, daß der Bleireichtum in der Nähe des Keimpunktes mehrmals beobachtet wurde.

Beim Tarnowitzit liegt also ein Fall vor, in dem es zur Einlagerung des auf die kristallographische Ausbildung einwirkenden Lösungsgenossen gekommen ist. Die stets gemachte Beobachtung, daß die Kristalle, sobald sie trübe Schichten in der Anwachspyramide zeigen, die pseudohexagonale Tracht ((110), (112)) haben, spricht wohl auch für die orientierte Einlagerung des Cerussites. Daß die Hohlräume im Tarnowitzit Brundins parallel (111) liegen, ist nicht regelwidrig, sondern stimmt mit den bis jetzt gemachten Beobachtungen recht gut überein, da die Bleieinlagerung in diesem Falle plötzlich und sehr intensiv erfolgte, aber nicht lange andauerte, so daß es bei der rhombischen Tracht geblieben ist.

Auf Grund der Anfärbeversuche und der Beobachtung der Tracht des Tarnowitzites kann jedenfalls die Ansicht vertreten werden, daß der Cerussit die (112)-Fläche als Einlagerungsfläche bevorzugt, daß er also auf ihr orientiert verwächst. Mit diesem Ergebnisse steht auch die Beobachtung Himmelbauers im Einklang, der, wie schon erwähnt, Cerussit auf Tarnowitzit ((112) auf (112)) orientiert verwachsen feststellen konnte.

Das Ergebnis der Untersuchung des Tarnowitzites ist somit folgendes:

Der Tarnowitzit ist ein Glied der isomorphen Reihe Aragonit—Cerussit mit einem  $PbCO_3$ -Gehalt von rund 3%. Das übrige Bleicarbonat ist als Cerussit in der Anwachspyramide nicht-isomorph getarnt.

Zur Frage der Vertretbarkeit des  $Ca^{++}$  durch  $Pb^{++}$  kann auf Grund der Untersuchung des Plumbocalcites und des Tarnowitzites und der



Versuche der Synthesen von *Ca-Pb*-Verbindungen, die meist erfolglos waren (der Versuch des Verfassers, einen bleihaltigen Scheelit herzustellen, mißlang ebenfalls), gesagt werden, daß wohl eine recht geringe Mischbarkeit isomorpher Endglieder besteht, die aber röntgenographisch nur schwer feststellbar ist. In Fällen höheren Bleigehaltes und nichtisomorpher Endglieder ist jedenfalls auf die Möglichkeit einer nichtisomorphen Tarnung zu achten.

Herrn Prof. Dr. A. Himmelbauer danke ich für seine ständige Anteilnahme und für die Anregungen, die er mir hierbei zukommen ließ, ergebenst. Weiters bin ich Herrn Doz. Dr. F. Raaz, der mich in die Röntgenographie einführte, Herrn Prof. Dr. H. Tertsch für wertvolle Ratschläge und Herrn Prof. Dr. E. Dittler, der mir die Durchführung der mikrochemischen *Pb*-Bestimmung in seinem Institute ermöglichte, zu Dank verpflichtet.

Eingegangen 10. Februar 1938.

# Determination of Elasto-optical Constants with Supersonic Waves.

By Hans Mueller,

Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.  
 Cavendish Laboratory, Cambridge<sup>1)</sup>.

## Abstract.

The intensities and the polarization of the light diffracted by supersonic waves in cubic crystals and glasses are calculated on the basis of the Raman-Nath theory by taking into account the photo-elastic effects of the sound waves. It is shown how the ratios between the elasto-optical constants can be determined from investigations of the polarization or the intensities of the diffracted light.

## Introduction.

It is generally recognised that Born's lattice theory is not fully adequate in explaining the properties of crystals. Even the solution of one of the most elementary problems, that of the elastic constants of the alkali halide crystals, seems questionable as is shown by the fact that newer measurements<sup>2)</sup> do not verify the Cauchy relation. The assumptions of pointlike atoms and central forces are apparently insufficient. There exists definite evidence that an elastic deformation changes not only the lattice basis but also alters the electronic structure of each atom or ion. The writer<sup>3)</sup> has pointed out that one experimental method of studying these ionic deformations is furnished by the photoelastic effects. A systematic investigation of the elasto-optical constants of the alkali halides would therefore be of considerable interest.

The usual photoelastic methods require large amounts of strainfree material. Accurate data are difficult to secure and the observations furnish only the stress-optical constants. To obtain the strain-optical constant, which are of greater theoretical significance, one must know also the elastic constants the determination of which encounters similar difficulties.

Recently Fues and Ludloff<sup>4)</sup> have shown that the experiments of Schaefer and Bergmann<sup>4)</sup> on the diffraction of light by supersonic

---

1) On leave of absence from Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

2) M. A. Durand, *Physic. Rev.* **50** (1936) 449.

3) H. Mueller, *Physic. Rev.* **47** (1935) 948.

4) C. Schaefer, L. Bergmann; E. Fues and H. Ludloff, *Abh. preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl.* **14** (1935) 222.

waves in solids present a new method for the determination of the elastic constants which is far superior to the older procedures. Only a single small crystal (about 1 cm<sup>3</sup>) is required and, for cubic crystals, a single photograph of the diffraction pattern gives all three elastic constants  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  and  $c_{44}$ , with an accuracy of better than 1%. We will show here that this same experiment, if it is performed with polarized light, furnishes also the ratios of the elasto-optical constants  $p_{11}$ ,  $p_{12}$  and  $p_{44}$  of cubic crystals.

For glasses Bergmann and Fues<sup>1)</sup> have first called attention to this new application of optical diffraction by supersonic waves. The intensities of the first order diffraction by a longitudinal sound wave are different when the light is polarized parallel or normal to the elastic wave front. Fues concluded that for glasses  $I_p/I_n = (q/p)^2$  where  $q$  and  $p$  are Neumann's strain-optical constants. The writer<sup>2)</sup> pointed out that this relation holds only for small sound amplitudes and that Bergmann's measurements do not satisfy the relation because the amplitudes were probably too large. However, if the intensity ratio were recorded as a function of the sound amplitude (or the plate current of the piezoelectric oscillator) the extrapolation to zero amplitude should give a value of  $I_p/I_n$  satisfying Fues's relation and hence permit an accurate determination of  $q/p$ . This method is applicable also for those crystals in which purely longitudinal waves can exist, as for instance in the [001] and [011] directions of cubic crystals and in the  $x$  and  $z$  directions in quartz and calcite. For the latter crystals the extrapolated intensity ratios determine  $(p_{12}/p_{33})^2$ ,  $(p_{31}/p_{11})^2$ , and  $(p_{12}/p_{11})^2$ .

We shall discuss here the problem of diffraction by supersonic waves in cubic crystals. In the first two sections it is shown how the diffraction pattern and the intensity and polarization of the diffracted light can be calculated if the elastic and elasto-optical constants of the crystal are known. For  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  and  $\text{CaF}_2$  both sets of constants have been measured by Voigt and Pockels respectively. From their data the properties of the diffracted light can be predicted. The results of this calculation are given in the tables I, II and III. In the succeeding sections the problem is reversed and it is shown how the ratio between the elasto-optical constants can be determined from measurements of the intensities and the polarization of the diffracted light. Bergmann's method can be replaced by simpler ones which require only polarization measurements.

1) L. Bergmann and E. Fues, *Naturwiss.* 24 (1936) 492.

2) H. Mueller, *Physic. Rev.* 52 (1937) 223.

Table I. *NaCl*.

$$c_{11} = 4.77^{(1)} \\ p_{11} = 0.137$$

$$c_{12} = 1.32 \\ p_{12} = 0.178$$

$$c_{44} = 1.29 \\ p_{44} = -0.0108$$

$\varphi$	$k_L$	$k_T$	$\psi$	$\theta_L$	$\theta_T$	$i_I^L$	$i_{II}^L$	$i_I^T$	$i_{II}^T$	$\gamma_L$	$\gamma_T$	$\gamma_L$	$\gamma_T$	$\varphi$
0	458	881	0	0	45	137	178	-10.8	10.8	0	-90	0	90	90
13.4	462	856	10.6	5.9	64.8	137	175	-5.4	20.4	-1.4	-32.4	-1.3	85.9	78.6
19.6	466	831	16.2	10	72.1	140	175	-5.7	23.9	-2.5	-22.4	-2	71.7	70.4
25.4	469	810	21.7	14.7	76.7	142	174	-6.5	26.7	-3.1	-16.6	-2.7	57.4	64.6
31.7	474	784	29	21.8	81.6	144	172	-11	26	-4.5	-11.7	-3.2	27.2	58.3
45	480	762	45	45	90	147	169	-20.5	20.5	-3.9	0	-3.9	0	45

Table II. *KCl*.

$$c_{11} = 3.88 \\ p_{11} = 0.230$$

$$c_{12} = 0.64 \\ p_{12} = 0.170$$

$$c_{44} = 0.65 \\ p_{44} = -0.0276$$

$\varphi$	$k_L$	$k_T$	$\psi$	$\theta_L$	$\theta_T$	$i_I^L$	$i_{II}^L$	$i_I^T$	$i_{II}^T$	$\gamma_L$	$\gamma_T$	$\gamma_L$	$\gamma_T$	$\varphi$
0	508	1240	0	90	45	170	230	-28	28	0	-90	0	-90	90
13.4	519	1120	5.7	81.2	34.9	169	228	-1	55	-2.2	-66.7	-3.2	-35.7	75.6
19.6	529	1030	9	75.6	29.7	169	224	9	65	-3.4	-47.4	-4.3	-25.3	70.4
25.4	542	940	13	70.7	24.7	169	224	14	71	-4.5	-41.6	-5.6	-19.6	64.6
31.7	560	865	18.8	64	18.6	170	225	15	73	-5.6	-39.4	-6.6	-14.5	58.3
45	586	788	45	45	0	172	228	-30	30	-8	0	-8	0	45

Table III. *CaF<sub>2</sub>*.

$$c_{11} = 16.7 \\ p_{11} = 0.056$$

$$c_{12} = 4.57 \\ p_{12} = 0.228$$

$$c_{44} = 3.45 \\ p_{44} = 0.0236$$

$\varphi$	$k_L$	$k_T$	$\psi$	$\theta_L$	$\theta_T$	$i_I^L$	$i_{II}^L$	$i_I^T$	$i_{II}^T$	$\gamma_L$	$\gamma_T$	$\gamma_L$	$\gamma_T$	$\varphi$
0	245	539	0	90	45	228	56	23	-23	0	90	0	-90	90
13.4	250	507	8.4	87.1	17.1	221	62	52	-26	7.3	26	2.1	-48	76.6
19.6	251	481	13.1	85.6	11.5	216	69	67	-34	9	17.5	3	-33	70.4
25.4	255	455	18.3	83.2	8	206	79	79	-44	10.5	12.4	4.1	-22.1	64.6
31.7	260	431	25.3	79.4	5.1	192	100	89	-57	9.8	8.3	5	-13	58.3
45	266	408	45	45	0	166	118	86	-86	9.6	0	9.6	0	45

From the theory for cubic crystals one obtains the theory for amorphous solids by introducing the conditions for elastic and elasto-optical isotropy, i. e. the relations  $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$  and  $p_{11} - p_{12} = 2p_{44}$ . For glasses it is customary to replace Pockels' elasto-optical constants by Neumann's strain-optical constants  $q = \frac{1}{2}n p_{11}$  and  $p = \frac{1}{2}n p_{12}$ , where  $n$  is the refractive index.

1) The units of  $c_{ik}$  ( $10^5 \cdot \text{kg/cm}^2$ ) and of  $p_{ik}$  are not important, since the effects depend only of the ratios of these constants.



### The optical effects of sound waves.

Sound waves create optical diffraction because they produce variations of the refractive index. In a previous paper<sup>1)</sup> it was shown how these variations can be calculated for any crystal from the elastic and photoelastic constants. In particular it was pointed out that the effects are different for optically isotropic and anisotropic solids. The following considerations for cubic crystals hold therefore only if the sample has no original strain-birefringence. Small strains create deviations from the theory if they are of the same order of magnitude as the strains due to the sound waves.

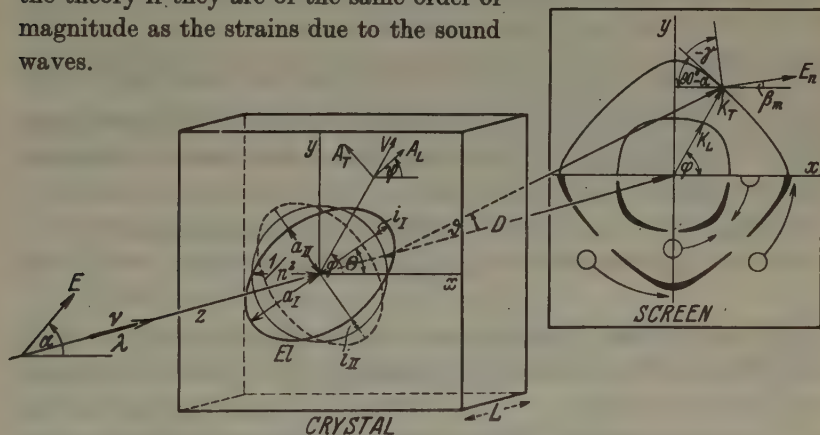


Fig. 1. Schematic representation of the quantities which determine the diffraction by a supersonic wave in a cubic crystal.  $E$  is the electric vector of the incident light,  $x, y, z$  the axes of the crystal.  $V$  represents the velocity of a quasi-transversal sound wave with the amplitude  $A$ . It produces a photoelastic effect represented by the fluctuating index-ellipse  $EL$  with the axes  $a_I$  and  $a_{II}$ .  $\theta$  is the diffraction angle,  $E_m$  is the electric vector of the diffracted light and  $\gamma$  gives the position of the analysing Nicol for which the diffraction spot is extinguished. On the screen is sketched the diffraction figure for  $NaCl$  if the Nicols are crossed and parallel to the axes. The arrows indicate the rotations of the 'vanishing spots' for a positive rotation of the analyser.

For the problem of diffraction by supersonics we are interested above all in the change of the refractive index for light which enters normal to the direction of propagation of the sound wave. Hence we consider the case where the light is incident in the direction of a  $[001]$  axis  $z$  of a cubic crystal and study the optical effects of sound waves travelling in the plane normal to this axis. The two other cube axes are  $x$  and  $y$  (Fig. 1).

1) H. Mueller, Physic. Rev. 52 (1937) 223.

A plane sound wave of frequency  $\nu^*$  (frequency of the piezo-electric oscillator), wavelength  $\lambda^*$  and velocity  $V$ , travelling in a direction which forms an angle  $\varphi$  with the  $x$  axis produces elastic displacements given by the vector

$$\vec{u} = \vec{A} \cos 2\pi\nu^* [t - (x \cos \varphi + y \sin \varphi)/V]. \quad (1)$$

For a standing plane wave

$$\vec{u} = \vec{A} \cos 2\pi\nu^* t \cdot \cos [2\pi\nu^* (x \cos \varphi + y \sin \varphi)/V]. \quad (1')$$

The components  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$  must satisfy the three differential equations for an elastic wave in a cubic crystal, of the form

$$\rho \partial^2 u_x / \partial t^2 = c_{44} \nabla u_x + (c_{12} + c_{44}) \partial(\operatorname{div} u) / \partial x + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \partial^2 u_x / \partial x^2, \quad (2)$$

where  $\rho$  is the density. By introducing either (1) or (1') in (2) and replacing  $1/V$  by  $k\sqrt{\rho}$  the three linear homogeneous equations for the amplitude components  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  follow

$$\left. \begin{aligned} A_x [k^2(c_{11} \cos^2 \varphi + c_{44} \sin^2 \varphi) - 1] + A_y k^2(c_{12} + c_{44}) \sin \varphi \cos \varphi &= 0 \\ A_x k^2(c_{12} + c_{44}) \sin \varphi \cos \varphi + A_y [k^2(c_{11} \sin^2 \varphi + c_{44} \cos^2 \varphi) - 1] &= 0 \\ A_z (k^2 c_{44} - 1) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

This system has three solutions. One solution is  $A_x = A_y = 0$ ,  $k = 1/\sqrt{c_{44}}$ . It represents a transversal wave oscillating in the  $z$  direction and travelling with the velocity  $V = \sqrt{c_{44}/\rho}$ . These waves produce no diffraction, as will be shown presently. For the other two solutions the displacements are in the  $xy$  plane ( $A_z = 0$ ). The velocities are found by putting the determinant of the first two equations equal to zero. This gives a quadratic equation for  $k^2$  which has the solutions

$$k_{L,T}^2 = \frac{(c_{11} + c_{44}) \mp \sqrt{[(c_{11} - c_{44})^2 + \sin^2 2\varphi \{2c_{44}(c_{11} + c_{12}) + c_{12}^2 - c_{11}^2\}]} }{1/2 [4c_{11}c_{44} + \sin^2 2\varphi \{c_{11}^2 - c_{12}^2 - 2c_{44}(c_{11} + c_{12})\}]} \quad (4)$$

By introducing these solutions in Eq. (3) it is found that the amplitude vector  $\vec{A}_L$  for the first solution is normal to  $\vec{A}_T$  and that  $\vec{A}_L$  forms with the  $x$  axis an angle  $\psi$ , where

$$\tan \psi = (1/k_L^2 - c_{11} \cos^2 \varphi - c_{44} \sin^2 \varphi) / (c_{12} + c_{44}) \sin \varphi \cos \varphi. \quad (5)$$

In the tables I, II and III  $k_L$ ,  $k_T$  and  $\psi$  are tabulated for various directions of propagations  $\varphi$ . They are calculated from the elastic constants of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  and  $\text{CaF}_2$  given by Voigt. For directions  $\varphi > 45^\circ$  the results follow from symmetry considerations. In the  $[001]$  and  $[011]$  directions the first wave is longitudinal, the second transversal. For all other directions the direction of oscillation of the  $L$ -wave forms a small angle  $(\psi - \varphi)$  with the direction of propagation. They are 'quasi-longitu-

dinal' and the  $T$ -waves are 'quasi-transversal', whence the subscripts  $L$  and  $T$ . For glasses  $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$  and all waves are either longitudinal or transversal. The magnitude of the amplitudes depends, of course, on the method of excitation of the waves and on the boundary conditions<sup>1)</sup>.

An elastic wave creates a periodically varying distribution of elastic strains. The components of the strain tensor  $x_x = \partial u_x / \partial x$ ,  $y_z = \partial u_y / \partial z + \partial u_z / \partial y$  are proportional to  $-2\pi\nu^* A k \rho^{\frac{1}{2}}$  and to the same periodic term which enters in (1) or (1'). If we omit this common multiplier and take into account that  $A_{Lx} = A_L \cos \psi$ ,  $A_{Tx} = -A_T \sin \psi$  etc. we obtain

$$\begin{aligned} \text{for } L\text{-waves } x_x &= \cos \varphi \cos \psi, & y_y &= \sin \varphi \sin \psi, & x_y &= \sin (\varphi + \psi) \\ \text{for } T\text{-waves } x_x &= -\cos \varphi \sin \psi, & y_y &= \sin \varphi \cos \psi, & x_y &= \cos (\varphi + \psi) \end{aligned} \quad (6)$$

and  $y_z = \sin \varphi$ ,  $z_x = \cos \varphi$  for the transversal waves which oscillate in the  $z$  direction. The other components of the strain tensor are zero.

Under the influence of these strains every volume element of the crystal becomes birefringent. For light travelling in the  $z$  direction the birefringence can be characterised by the index ellipse

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + 2a_{12}xy = 1. \quad (7)$$

This is the cross-section of the index ellipsoid normal to the  $z$  axis. According to the laws of photo-elasticity the polarization constants  $a_{ik}$  for cubic crystals are

$$\left. \begin{aligned} a_{11} - 1/n^2 &= p_{11}x + p_{12}(y + z) \\ a_{22} - 1/n^2 &= p_{11}y + p_{12}(x + z) \\ a_{12} &= p_{44}x \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

where  $n$  is the index of refraction and  $p_{11}$ ,  $p_{12}$ ,  $p_{44}$  are the elasto-optical constants. For the transverse waves which oscillate in the  $z$  direction one obtains  $a_{11} = a_{22} = 1/n^2$ ,  $a_{12} = 0$ . Hence the propagation of light in the  $z$  direction is not affected by these waves and they can be omitted from our further considerations. Only the  $L$  and  $T$  waves produce diffraction.

The ellipse (7) has its axes in directions which make the angles  $\theta$  and  $\theta + 90^\circ$  with the  $x$  axis, where  $\tan 2\theta = 2a_{12}/(a_{11} - a_{22})$ . These directions do not vary with time and are the same for every volume-element, as is seen from the fact that the above equation reduces to

$$\begin{aligned} \tan 2\theta_L &= \tan(\varphi + \psi) 2p_{44}/(p_{11} - p_{12}) \\ \tan 2\theta_T &= -\operatorname{ctg}(\varphi + \psi) 2p_{44}/(p_{11} - p_{12}). \end{aligned} \quad (9)$$

1) Hiedemann has pointed out that boundary conditions do not permit the existence of purely transversal waves in a finite glass block. However, since the wavelengths are very small in comparison with the dimensions of the testpieces his distinction between transversal and "Biegungs"-waves is probably unimportant.

These equations have a unique solution if we postulate  $\theta \leq 90^\circ$ . In table I, II and III we have calculated  $\theta_L$  and  $\theta_T$  from Pockels' values of  $p_{ik}$  for  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  and  $\text{CaF}_2$ .

The lengths  $a_I$  and  $a_{II}$  of the principal axes of the index ellipse (7) vary periodically and we can write for a travelling wave

$$\begin{aligned} a_I &= 1/n^2 - i_I \ 2\pi\nu^* A k \varrho^{\frac{1}{2}} \sin 2\pi\nu^* [t - (x \cos \varphi + y \sin \varphi)/V] \\ a_{II} &= 1/n^2 - i_{II} \ 2\pi\nu^* A k \varrho^{\frac{1}{2}} \sin 2\pi\nu^* [t - (x \cos \varphi + y \sin \varphi)/V] \end{aligned} \quad (10)$$

or two analogous expressions for a standing plane wave. The quantities  $i_I$  and  $i_{II}$  are proportional to the amplitude of variation of the principal axes of the index ellipse. The index I refers to the axis in the direction  $\theta$ . The transformation of the quadratic form (7) to its principal axes gives

$$\begin{aligned} i_I + i_{II} &= (p_{11} + p_{12}) (x_x + y_y) \\ i_I - i_{II} &= \pm \sqrt{[(p_{11} - p_{12})^2 (x_x - y_y)^2 + 4p_{44}^2 x_y^2]} \end{aligned} \quad (11)$$

where the sign of the root is the same as that of  $a_{12}$ .  $x_x, y_y, x_y$  are the expressions given previously (Eq. (6)) without the multiplier. Hence  $i_I$  and  $i_{II}$  can be calculated if the elastic and elasto-optical constants are known. They are given in the tables<sup>1</sup>.

For the longitudinal and transversal waves in glasses and the [001] and [011] directions in cubic crystals  $i_I$  and  $i_{II}$  are independent of the elastic constants. For all longitudinal waves  $\theta = \varphi$  and for all transversal waves  $i_I = -i_{II}$  and  $\theta = \varphi + 45^\circ$ . Since for these waves the theory is especially simple we note their values of  $i_I$  and  $i_{II}$ :

Glasses			Cubic crystals	
			[001]	[011]
Longitudinal waves	$i_I$	$p_{11} = 2q/n$	$p_{11}$	$\frac{1}{2}(p_{11} + p_{12} + 2p_{44})$
	$i_{II}$	$p_{12} = 2p/n$	$p_{12}$	$\frac{1}{2}(p_{11} + p_{12} - 2p_{44})$
Transversal waves	$i_I = -i_{II}$	$p_{44} = (q - p)/n$	$p_{44}$	$\frac{1}{2}(p_{11} - p_{12})$

### Optical diffraction by a single sound wave.

Most diffraction experiments with supersonic waves in solids are of one of two types. In the first type the wave which is transmitted directly from the oscillating quartz to the solid is much stronger than any other. The effects due to other waves are eliminated by using as light source a slit parallel to the wave front of the strong wave. This experimental

1) In a previous publication (Physic. Rev. 52 (1937) 227) the writer gave a table of two similar quantities  $i_1 = ki_I$ ,  $i_2 = ki_{II}$ , but the sign of these quantities was not given. In the present work the signs are important. The older table contains a few slight errors.



method has been used for glasses by Hiedemann<sup>1)</sup> and his collaborators. These investigators have been able to produce diffraction patterns which show the 6th order. In the other type of experiments, particularly those of Schaefer and Bergmann<sup>2)</sup>, a large number of waves which travel in various directions are created. All sound waves oscillate with approximately equal amplitude, but they are weak and produce only the first diffraction orders. Using a point source of light a pattern consisting of many spots is observed. Each spot is due to a sound wave which travels in the plane containing the incident and diffracted beams. The spots lie on curves which will be called "diffraction curves" or "rings".

For the first type it is obvious that one is dealing with diffraction by a single wave. For the second type we make the assumption that the pattern can be considered as the superposition of the effects of the individual waves. This assumption is justifiable only for the limiting case where all waves have a very small amplitude<sup>3)</sup>.

It is a characteristic feature of both types of diffraction patterns that all lines and most spots appear in pairs of apparently equal intensity in positions symmetrical with respect to the undeviated beam. This is a clear indication that one is not dealing with Bragg reflections<sup>4)</sup> on the wavefront, as Fues and Ludloff assume, but that the sound waves responsible for diffraction travel in directions normal to the light beam. Hence we consider only the case of normal incidence. The few spots in the Schaefer-Bergmann patterns which have no symmetrical partner are due to oblique incidence.

1) See for instance E. Hiedemann and K. H. Hoesch, *Naturwiss.* **24** (1936) 60 or the forthcoming Monograph on Supersonics by E. Hiedemann.

2) L. Bergmann, *Der Ultraschall*, Berlin 1937.

3) The accurate theory for the more recent experiments of Hiedemann in which two or more strong waves are acting simultaneously encounters considerable difficulties. In a forthcoming paper N. S. N. Nath gives a difference-differential equation for the case where a longitudinal and a transversal wave travel in the same direction in an amorphous solid. From this equation it can be shown that the principle of superposition is a satisfactory approximation if only the first diffraction orders of any wave appear. Furthermore it can be shown that the intensity and polarization of the light diffracted by a strong longitudinal wave are not affected by the simultaneous action of a weak transversal wave, provided that only the first diffraction orders due to the transversal wave are observable. No experimenter has yet observed the second orders due to transversal waves. Hence our assumption is sufficient for most investigations. However, it is not applicable to the first orders of the transversal wave, if the longitudinal wave creates higher diffraction orders. See also the forthcoming paper by Bergmann and Fues, *Z. Physik*.

4) The existence of higher diffraction orders is another fact which is incompatible with Brillouin's original theory of Bragg reflections.

All theories of diffraction by supersonics give for the angle of deviation of the  $m$ 'th diffraction order

$$\sin \vartheta_m = m\lambda/\lambda^* = m\nu^* \lambda/V = m(\nu^* \lambda \sqrt{\varrho})/k, \quad (13)$$

where  $\lambda$  is the optical wave length in air. If the pattern is projected on a screen at the distance  $D$  from the second face of the crystal the first order appears at a distance  $d = D \tan \vartheta_1$  from the central image. Since  $\vartheta_1$  is always small

$$d(\varphi) = D\vartheta_1 = (D\nu^* \lambda \sqrt{\varrho})/k(\varphi) = M \cdot k. \quad (14)$$

$M$  is an experimental constant. Hence the diffraction curve  $d(\varphi)$  is, except for a known scale factor, identical with the function  $k(\varphi)$  which we discussed in the previous section<sup>1)</sup>. According to Eq. (4)  $k$  depends only on the elastic constants  $c_{ik}$ . Hence these constants can be calculated from the observed diffraction curves. The two  $k$  values  $k_L$  and  $k_T$  give rise to two rings in the diffraction pattern. The inner ring corresponds to the  $L$  waves. For glasses the rings are circles.

Raman and Nath<sup>2)</sup> have given a theory of the frequencies and intensities of the light diffracted by supersonic waves in liquids. For normal incidence the frequency of the  $m$ 'th order is  $\nu + m\nu^*$  and its amplitude

$$E_m = EJ_m(\nu) \quad \nu = 2\pi\mu L/\lambda, \quad (15)$$

where  $E$  is the amplitude of the incident light,  $\mu$  the amplitude of the variation of the refractive index,  $L$  the width of the supersonic field and  $J_m$  the  $m$ 'th order Bessel function. This result holds for travelling sound waves. For standing waves each order consists of sub-components of the frequencies  $\nu \pm 2r\nu^*$  if  $m$  is even, and  $\nu \pm (2r+1)\nu^*$  if  $m$  is odd.  $r$  is any integer,  $\nu$  is the frequency of the incident light. The amplitudes of the sub-components are

$$\begin{aligned} E_{m,r} &= EJ_{s-r}(\nu/2) J_{s+r}(\nu/2) & \text{if } m = 2s \\ E_{m,r} &= EJ_{s-r}(\nu/2) J_{s+r+1}(\nu/2) & \text{if } m = 2s+1. \end{aligned} \quad (16)$$

All components of the light diffracted by supersonic waves in liquids have, of course, the same polarization as the incident light.

1) If the light is incident in a direction in the  $yz$  plane which forms an angle  $\chi$  with the  $z$  axis the diffraction pattern is determined by a function  $k(\varphi, \chi)$ . Except for a scale factor this function is identical with the equation of Fues and Ludloff's 'form-frequency surface'. Since  $k = c/V$  another designation would seem more appropriate, as for instance 'Reciprocal velocity surface' or 'Dispersion surface'.

2) C. V. Raman and N. S. Nagendra Nath, Proc. Ind. Acad. Sci. 2 (1935) 406, 413; 3 (1936) 75, 119, 459.

In the Raman-Nath theory only the phase changes due to the index variations are considered. They produce a corrugated wavefront. For supersonic waves of very short wavelength amplitude changes in the optical wavefield become important<sup>1)</sup>, i. e. the light rays are bent. The diffraction experiments in solids are usually carried out with somewhat higher frequencies than those in liquids, but, since the sound velocities in solids are higher, the wavelengths  $\lambda^*$  are of the same order of magnitude as in those measurements in liquids where the Raman-Nath theory has been verified<sup>2)</sup>.

If a light wave passes through a cubic crystal in a direction normal to a sound wave, if it is polarized parallel to one of the fixed directions of the axes of the index ellipse, and if we can neglect the bending of the light rays in the medium, then the emerging light must be polarized in the same direction as the incident beam, and all suppositions of the Raman-Nath theory for normal incidence are satisfied. Hence Eqs. (15) and (16) hold also for the diffraction by supersonic waves in crystals. If the incident polarized light has an arbitrary direction of vibration its amplitude vector  $E$  can be resolved into two components  $E_I$  and  $E_{II}$  along the axes I and II of the index ellipse and each component gives a diffraction pattern with the amplitudes

$$\begin{aligned} E_m^I &= E_I J_m(v_I) & v_I &= 2\pi\mu_I L/\lambda \\ E_m^{II} &= E_{II} J_m(v_{II}) & v_{II} &= 2\pi\mu_{II} L/\lambda \end{aligned} \quad (17)$$

for a travelling wave. Two sets of equations similar to Eq. (16) hold for a standing wave. The amplitudes  $\mu_I$  and  $\mu_{II}$  of the index variations are found from Eq. (10) by taking into account that  $a_I = 1/(n + \mu_I)^2 = 1/n^2 - 2\mu_I/n^3$ . Hence

$$\begin{aligned} \mu_I &= n^3 \pi v^* \sqrt{\rho} A k i_I \\ \mu_{II} &= n^3 \pi v^* \sqrt{\rho} A k i_{II} \end{aligned} \quad v_I/v_{II} = i_I/i_{II}. \quad (18)$$

The two components  $E_m^I$  and  $E_m^{II}$  of the same diffraction order  $m$  are deviated by the same angle  $\vartheta_m$  and they have the same frequency. Since they originate from the same incident light by diffraction on the same elastic wave they must be in phase<sup>3)</sup>. Hence the two components are

1) R. Bär, *Helv. phys. Acta* **8** (1935) 591, Wannier and Extermann, *Helv. phys. Acta* **9** (1936) 337, 520, R. C. Extermann, *Helv. phys. Acta* **10** (1937) 185, N. S. Nagendra Nath, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **4** (1936) 222.

2) R. Bär, *Helv. phys. Acta* **6** (1933) 570, F. H. Sanders, *Canad. J. Res.* **14** (1936) 458.

3) This fact was pointed out by N. S. Nagendra Nath and the writer in a note to *Nature* **141** (1938) 37. Since it was neglected in my earlier paper (*Phys.*

coherent and  $E_m^I$  and  $E_m^{II}$  can be added vectorially. In this addition one must take into account the algebraic sign of the functions  $J_m(v)$ ; for small positive values of  $v$  and positive  $m$  the Bessel functions are positive,  $J_m(v) = (v/2)^m/m!$ , for negative values of  $v$  or  $m$  the sign is determined by the relations  $J_{-m} = (-1)^m J_m$  and  $J_m(-v) = (-1)^m J_m(v)$ .

This result has the following important physical significance: For plane polarized incident light all diffraction orders produced by a progressive sound wave in an optically isotropic solid are plane polarized. However, the direction of polarization is different for the various orders and differs from that of the incident light. For standing sound waves each sub-component of each order is plane polarized. Different sub-components of the same order have different planes of polarization.

These results hold also for birefringent crystals if the light enters in the direction of an optical axis. For any other direction the diffracted light is usually elliptically polarized and each component or sub-component has a characteristic ellipticity. Only if the incident light is polarized along a principal axis of the index ellipse do all components of the diffracted light possess the same polarization as the incident light.

Using Eqs. (17) and the rules of vector addition it is now a simple matter to find the intensities and the polarization of the diffracted light. If the incident light has its plane of vibration at an angle  $\alpha$  to the  $x$  axis the direction of oscillation of the  $m$ 'th order forms an angle  $\beta_m$  with the  $x$  axis, where

$$\tan(\Theta - \beta_m) = \tan(\Theta - \alpha) J_m(v_{II})/J_m(v_I). \quad (19)$$

For unit intensity of the incident light the diffracted intensities are

$$I_m = J_m^2(v_I) \cos^2(\Theta - \alpha) + J_m^2(v_{II}) \sin^2(\Theta - \alpha). \quad (20)$$

If the pattern is observed through an analysing Nicol, the intensities are

$$I_m^C = [J_m(v_I) - J_m(v_{II})]^2 \frac{1}{4} \sin^2 2(\Theta - \alpha) \quad (21)$$

if the Nicols are crossed. For parallel Nicols

$$I_m^P = [J_m(v_I) \cos^2(\Theta - \alpha) + J_m(v_{II}) \sin^2(\Theta - \alpha)]^2. \quad (22)$$

For standing sound waves one obtains the corresponding values of  $\beta_m$ ,  $I_{m,r}$ ,  $I_{m,r}^P$  and  $I_{m,r}^C$  for the sub-components, if one replaces in the above equations  $J_m(v)$  by  $J_{s-r}(v/2) J_{s+r}(v/2)$  if  $m = 2s$  or by  $J_{s-r}(v/2) J_{s+r+1}(v/2)$

Rev. 52 (1937) (223) the results for the intensities and the polarization are modified for the case of glasses and cubic crystals (Eqs. 19 to 22). This correction does not affect the main results of the previous publication, because it has no influence on the results for Quartz and Calcite.



if  $m = 2s + 1$ . The total intensity of the  $m$ 'th order is  $I_m = 2 \sum_{r=0}^{\infty} I_{m,r}$ , if  $m$  is odd, and  $I_m = I_{m,0} + 2 \sum_{r=1}^{\infty} I_{m,r}$  if  $m$  is even.

Since  $v_I$  and  $v_{II}$  and hence the unknown amplitude  $A$  of the sound wave enter in all these equations their verification will encounter considerable experimental difficulties, except in two cases which are of special interest:

a) For the longitudinal waves in glasses and in the [001] and [011] directions in cubic crystals  $\Theta = \varphi$ . Hence the diffraction due to these waves vanishes according to Eq. (21) if it is observed through crossed Nicols normal and parallel to the direction of propagation of the sound wave.

b) For the transversal waves  $\Theta = \varphi \pm 45^\circ$ . Hence their diffraction effects disappear when the crossed Nicols are at  $45^\circ$  to the direction of propagation. Furthermore since  $v_{II} = -v_I$  it follows from Eq. (19) or (21) that all even orders, including the zero order, vanish for any position of the crossed Nicols. The odd orders vanish for parallel Nicols normal or parallel to the direction of propagation and also if this direction bisects the angle between the planes of vibration of the polarizer and analyser.

Most of these conclusions have been verified by Hiedemann and Hoesch<sup>1)</sup> in their interesting experiments with glasses. Similar results are to be expected for the longitudinal and transversal waves in cubic crystals.

The preceding sections give the formulae necessary for calculating the diffraction by supersonic waves in cubic crystals and amorphous solids. Eq. (13) gives the diffraction angles and Eq. (14) determines the diffraction curves. The shape of these curves depends only on the ratios of the elastic constants. Fues and Ludloff have described the procedure by which these ratios can be determined from the observed pattern. By introducing in Eq. (14) the value of  $k$  from Eq. (4) one finds

$$\begin{aligned} \text{for } \varphi = 0 & \quad (d_T/d_L)^2 = c_{11}/c_{44} = P \\ \text{for } \varphi = 45^\circ & \quad (d_T/d_L)^2 = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/(c_{11} - c_{12}) = Q \end{aligned}$$

where the indices  $T$  and  $L$  refer to the outer and inner ring respectively. Hence

$$c_{12}/c_{44} = (P[Q - 1] - 2)/(Q + 1).$$

If the Cauchy relation  $c_{12} = c_{44}$  were satisfied one should find  $(P - 1)$ .

1) E. Hiedemann and K. H. Hoesch, Naturwiss. 24 (1936) 60.

$(Q - 1) = 4$ . The absolute values of the elastic constants can be obtained if the scale factor  $(D\nu^*\lambda/\bar{\rho})$  in Eq. (14) is determined.

The equations (19) to (22) determine the polarization and the intensity of the diffracted light. The definitions of  $\nu$  (Eq. 17),  $\mu$  (Eq. 18), and of  $i$  (Eqs. 10 and 11) show that these properties are rather complicated functions of the elastic and elasto-optical constants. Nevertheless the ratios between the elasto-optical constants can be obtained by simple methods.

### Determination of the elasto-optical constants.

On the basis of the preceding theory three different experimental methods for obtaining information concerning the elasto-optical constants of cubic crystals suggest themselves.

Method A. The diffraction pattern, as obtained in the Schaefer-Bergmann experiments with a point source, is observed with crossed Nicols. If the crystal is rotated it will be found that at definite positions, where the  $x$  axis of the crystal forms an angle  $\alpha$  with the plane of vibration of the polarizer, one diffraction spot in the direction  $\varphi$  will disappear. According to Eq. (22) this must happen when  $\Theta = \alpha$ , or  $\Theta = \alpha \pm 90^\circ$ . Hence this experiment furnishes  $\Theta(\varphi)$ . Now according to Eq. (9)

$$2p_{44}/(p_{11} - p_{12}) = \tan 2\Theta_L / \tan (\varphi + \psi)$$

if the spot is due to an  $L$  wave, i. e. if it is on the inner ring of the diffraction pattern. For a spot on the outer ring

$$2p_{44}/(p_{11} - p_{12}) = -\tan 2\Theta_T \cdot \tan (\varphi + \psi).$$

From a plot of  $\Theta_L(\varphi)$  and  $\Theta_T(\varphi)$  one takes values of  $\Theta_L$  and  $\Theta_T$  which belong to the same value of  $\varphi$  (and hence also of  $\psi$ ) and obtains

$$4p_{44}^2/(p_{11} - p_{12})^2 = -\tan 2\Theta_L \tan 2\Theta_T. \quad (23)$$

The sign of  $2p_{44}/(p_{11} - p_{12})$  can be obtained with the help of Eqs. (4), (5), and (9) from the elastic constants, which can be found from the same experiment.

This method is independent of the amplitude of the sound wave. It holds for progressing and standing waves, but it fails for pure longitudinal and transversal waves because for these the above relations give indeterminate expressions 0/0. Hence it cannot be used for glasses.

Method B. Since for any travelling sound wave all diffraction orders are plane polarized, any spot in the Schaefer-Bergmann patterns or any line in the Hiedemann spectra can be extinguished by setting the analyser at an angle  $\beta_m + 90^\circ$  to the  $x$  axis. In the

experiment it is more convenient to measure the rotation of the analyser from the 'crossed' position as origin. If this rotation is denoted by  $\gamma_m$  extinction occurs for  $\gamma_m = \beta_m - \alpha$ , where  $\alpha$  is the angle between the  $x$  axis of the crystal and the plane of vibration of the polarizer.  $\gamma_m$  is to be taken positive for a counterclockwise rotation for an observer looking in the direction of propagation of the light, or for a clockwise rotation for an actual observer looking towards the light-source. From Eq. (1) it follows

$$J_m(v_{\text{I}})/J_m(v_{\text{II}}) = \tan(\Theta - \alpha) \cotg(\Theta - \alpha - \gamma_m). \quad (24)$$

If  $\Theta$  is known from method *A*,  $J_m(v_{\text{I}})/J_m(v_{\text{II}})$  can therefore be obtained for any sound wave by measuring  $\alpha$  and  $\gamma_m$ . This method is particularly suited for the diffraction by longitudinal waves in glasses and in the [001] and [011] directions in cubic crystals. It will be most convenient to use a slit parallel to the wavefronts and to set the polarizer at  $+45^\circ$  to the slit. For this arrangement  $\Theta - \alpha = -45^\circ$  and Eq. (24) simplifies to

$$\tan(\gamma_m + 45^\circ) = J_m(Rv_{\text{I}})/J_m(v_{\text{I}}), \quad (24')$$

where  $R = v_{\text{II}}/v_{\text{I}} = \epsilon_{\text{II}}/\epsilon_{\text{I}}$ . For longitudinal waves in glasses we found  $R = p/q$ , and for those in cubic crystals

$$R_{001} = p_{12}/p_{11}, \quad R_{011} = \frac{(p_{11} + p_{13} - 2p_{44})}{(p_{11} + p_{13} + 2p_{44})}.$$

According to Pockels' data  $R$  must have the following approximate values

For Glasses	$R$	For Crystals	$R_{001}$	$R_{011}$
Silicates and Borosilicates	1.6 to 2	<i>NaCl</i>	1.30	1.27
Light Flints	1.3 to 1.6	<i>KCl</i>	0.74	1.32
Heavy Flints	1.0 to 1.3	<i>CaF<sub>2</sub></i>	4.07	0.72
Heaviest Flints	0.9 to 1.0			

From Eq. (24') it follows that for small sound amplitudes ( $v_{\text{I}} < 1$ )  $\gamma_m$  is positive for  $R > 1$ , and negative for  $R < 1$ . The angle for extinction is a function of the sound amplitude and of  $R$ . In figure 2 the variation of  $\gamma_m$  with the sound amplitude is plotted for different values of  $R$ . For small amplitudes  $\gamma_m$  tends asymptotically towards a limiting value  $\gamma_m^0$  which is given by the relation

$$\tan(\gamma_m^0 + 45^\circ) = R^m. \quad (25)$$

By measuring the angles of extinction for various orders as functions of the sound amplitude (or the currents and voltages in the piezo electric oscillator) it should be possible to verify the curves in Fig. 2 and to determine the limiting values  $\gamma_m^0$ . This method will furnish the magnitude

and sign of  $R$  and hence lead to a determination of  $p/q$  for glasses and of  $p_{12}/p_{11}$  and  $2p_{44}/(p_{11} + p_{12})$  for cubic crystals.

Complications arise in the case of standing sound waves, because the various sub-components of the same order are differently polarized and hence the observed diffraction lines cannot be extinguished. However, for weak sound waves the strongest sub-components are those for which  $r = 0$ . Hence the intensity of each line will pass through a minimum if this sub-component is extinguished by the analysing Nicol. This minimum occurs for a position  $\gamma_{m,0}$  of the analyser which is given by  $\tan(\gamma_{m,0} + 45^\circ) = J_s^2(Rv_1/2)/J_s^2(v_1/2)$  if  $m = 2s$

or

$$= J_s(Rv_1/2)J_{s+1}(Rv_1/2)/J_s(v_1/2)J_{s+1}(v_1/2) \text{ if } m = 2s + 1.$$

A series development of these expressions shows that for weak sound waves the position of the minimum coincides with that for extinction

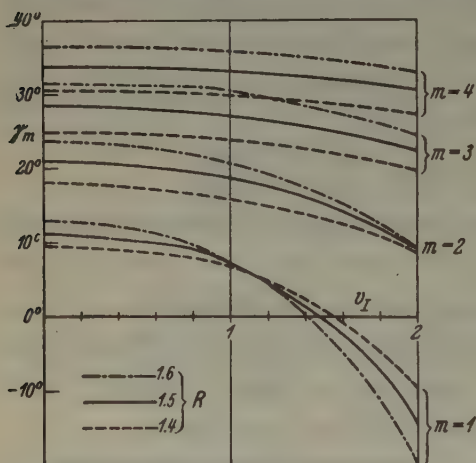


Fig. 2. Variation of the angle of extinction  $\gamma_m$  for the diffraction orders  $m$  for progressing waves.  $v_1$  is proportional to the amplitude of the sound wave.  $v_1 = (2\pi^2 L n^3 v^* / \rho k v_1) A / \lambda$ .

in the case of travelling waves. Hence Eq. (25) is valid also for standing waves. For large amplitudes of the sound wave it is necessary to calculate the amplitudes and directions of vibration of several subcomponents  $r$ . After this has been done the position of the analysing Nicol for which the intensity reaches a minimum can easily be calculated for any value of  $v_1$  and  $R$ . This calculation has been carried out for  $R = 1.5$  and the results are given in figure 3.

Recently Dr. Hiedemann<sup>1)</sup> has tested the applicability of method *B* on glasses. He confirmed all our theoretical predictions. In Fig. 3 we have entered his measurements obtained with standing waves in a light flint glass. The agreement is quite satisfactory. The value of  $p/q$  for this glass must be close to 1.5. This agrees

1) Dr. Hiedemann will publish soon his interesting results. I am greatly indebted to Dr. Hiedemann for permission to use his data.



with Pockels' results which give for a very similar glass  $p = 0.195$ ,  $q = 0.135$ ,  $p/q = 1.44$ .

**Method C.** This is the method used by Bergmann for glasses. Natural light is passed through a double image prism which splits it into two beams of equal intensities the polarizations of which are normal to each other. Each beam gives rise to a diffraction pattern and the ratios  $B_m$  of the intensities of corresponding lines in the two patterns are measured. According to Eq. (20) these ratios have the values

$$B_m = \frac{J_m^2(v_I) \cos^2(\Theta - \alpha) + J_m^2(v_{II}) \sin^2(\Theta - \alpha)}{J_m^2(v_I) \sin^2(\Theta - \alpha) + J_m^2(v_{II}) \cos^2(\Theta - \alpha)}.$$

This method again is best suited for experiments with a slit parallel to the wave-front of a purely longitudinal wave. If the two beams are polarized parallel and normal to the slit the intensity ratios are  $J_m^2(v_{II})/J_m^2(v_I)$ . Extrapolation to zero amplitude gives for progressing and standing waves

$$B_m^0 = (v_{II}/v_I)^{2m} = R^{2m}. \quad (26)$$

Since the intensity ratios are determined by the same quantity  $R$  which give the polarization angles  $\gamma_m$  this method furnishes the same information as method B, excepting to leave undetermined the signs of  $p/q$ ,  $p_{11}/p_{12}$  and of  $(p_{11} + p_{12} - 2p_{44})/(p_{11} + p_{12} + 2p_{44})$ . For glasses and most cubic crystals this is no serious disadvantage because  $q$ ,  $p$ ,  $p_{11}$ , and  $p_{12}$  are essentially positive quantities<sup>1)</sup> and the sign of  $p_{44}$  can be determined from the data.

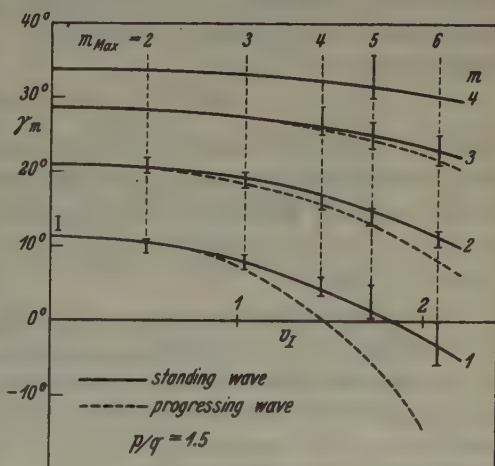


Fig. 3.

Variation of the position of the analysing Nicol for minimum intensity of the diffraction orders of a standing sound wave if  $R = 1.5$ . The short vertical lines represent measurements of Dr. Hiedemann, the lengths of the lines indicating the error limits.  $m_{\max}$  is the number of the highest diffraction order which appeared in these experiments. The dotted curves give the angle of extinction for a travelling sound wave and the same value of  $R$ .

1) According to the theory of photoelasticity of glasses (H. Mueller, Physics 6 (1935) 179 and J. Amer. ceram. Soc. 21 (1938) 27), and of cubic crystals (Physic.

### Determination of the photo-elastic group.

Pockels<sup>1)</sup> has classified the cubic crystals in four groups according to the signs of  $(p_{11} - p_{12})$  and  $p_{44}$ , and the author<sup>2)</sup> has discussed the connection between this grouping and the crystal structure. The methods *B* and *C* are, of course, sufficient to determine the group of any cubic crystal. Since these methods are particularly adapted for investigations with a slit, we shall discuss here another method which makes use of the Schaefer-Bergmann patterns.

Let the incident light be vibrating parallel to the  $[001]$  axis, ( $\alpha = 0$ ) and assume that the intensity of the first order is small enough for the approximation  $J_1(v) = v/2$  to be valid. The pattern is observed through an analysing Nicol the position of which is measured by an angle  $\gamma$  as in method *B*. According to Eq. (19) a diffraction spot in the direction  $\varphi$  must vanish, or its intensity must reach a minimum in the case of standing waves, if

$$\tan(\Theta - \gamma) = (i_{II}/i_I) \tan \Theta.$$

From the values of  $\Theta$ ,  $i_I$  and  $i_{II}$  in the tables I, II and III we can therefore calculate the position  $\gamma(\varphi)$  of the analyser for which any point in the patterns for *NaCl*, *KCl* and *CaF<sub>2</sub>* vanishes. The results are given in the last columns of the tables and the  $\varphi(\gamma)$  curves are plotted in Fig. 4.

We consider first the curves  $\varphi_T(\gamma)$ . They describe the motion of the 'vanishing spot' on the outer ring of the diffraction pattern when the analyser is rotated while the polarizer remains stationary at  $\alpha = 0$ . For glasses all *T*-waves are purely transversal, hence  $i_{II}/i_I = -1$  and, since  $\Theta = \varphi + 45^\circ$ , one obtains  $\varphi_T = \frac{1}{2}\gamma \pm 45^\circ$ . The curves in Fig. 4 show that for crossed Nicols ( $\gamma = 0$ ) the two pairs of spots in the  $\pm 45^\circ$  directions disappear (see also Fig. 1). When the analyser is rotated at a uniform rate the 'vanishing spot' rotates also. After every rotation of  $90^\circ$  of the analyser the 'spots' are shifted by  $45^\circ$ . For glasses they travel at a uniform rate and in the same direction as the analyser. For crystals the rate of rotation is not uniform and is different for the two pairs of 'spots'. For *NaCl* 'spots' and Nicol rotate in the same direction,

---

Rev. 47 (1935) 948) the predominant contribution to  $p_{11}$  and  $p_{12}$  is due to the density change which accompanies a strain. This contribution is normally always positive, except perhaps in such anomalous cases as diamond, where the refractive index increases with increasing temperature.

1) F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig u. Berlin 1906.

2) See Note 1, p. 137.

for  $KCl$  and  $CaF_2$  they travel in opposite directions. This difference arises from the fact that for  $NaCl$   $p_{44}/(p_{11} - p_{12})$  is positive, while this quantity is negative for  $KCl$  and  $CaF_2$ . Hence the direction of rotation of the outer 'vanishing spots' determines whether a crystal belongs to the first two or last two of Pockels' groups.

The 'vanishing spots' on the inner ring move quite differently from those on the outer ring. For crossed Nicols they are on the axes. A small rotation of the Nicol moves the 'spots' pairwise together (see Fig. 1). The pairs meet when the Nicol has been turned by an angle  $\gamma^\#$ . For larger rotation no 'vanishing spots' exist. For a positive<sup>1)</sup> rotation

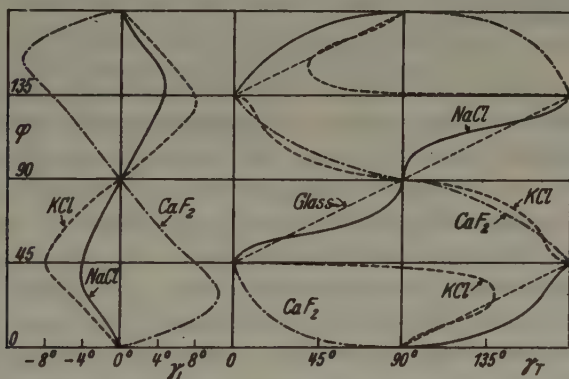


Fig. 4. The displacement of the position  $\varphi$  of the 'vanishing spot' in the Schaefer-Bergmann diffraction patterns if the analyser is rotated by an angle  $\gamma$ , and if the polariser is parallel to an axis of the crystal. Left, for the inner ring; right, for the outer ring.

of the analyser the meeting of the 'vanishing spots' occurs in the second and fourth quadrant of the pattern in the case of most glasses,  $NaCl$  and  $KCl$ , but for  $CaF_2$  it occurs in the odd quadrants.  $\gamma^\#$  must have the same sign as  $\gamma_L(45^\circ)$  which is determined by  $\tan \gamma_L(45^\circ) = 2p_{44}/(p_{11} + p_{12})$ . Since  $(p_{11} + p_{12})$  is an essentially positive quantity<sup>2)</sup> we arrive at the conclusion that it is the sign of  $p_{44}$  which determines in which quadrants the meeting occurs.

1) This statement holds for an observer looking in the direction of the light beam and viewing the pattern on a screen, or for an observer looking through the Nicol. For these two types of observes the definition of a positive or counterclockwise rotation is of course not the same, but since their designation of the quadrants is also reversed, they come to the same conclusions.

2) See Note 1, p. 137.

Hence by studying the motion of the 'vanishing spots' in the Schaefer-Bergmann patterns the photo-elastic group of a crystal can be determined according to the following scheme

Group	$(p_{11}-p_{12})$	$p_{44}$	outer ring	inner ring	Example
I	+	+	same	odd	none
II	—	—	same	even	<i>NaCl</i>
III	—	+	opposite	odd	<i>CaF<sub>2</sub></i>
IV	+	—	opposite	even	<i>KCl</i>

where the significance of the terms "same", "odd" etc. is clear from the above discussion.

### Conclusions.

Three procedures are described for the determination of the elasto-optical constants of cubic crystals and amorphous solids. Method A has the advantage over the other two in that its results are independent of the amplitude of the sound wave and that the distinction between standing and progressing waves plays no role. However, this method furnishes only the value of  $2p_{44}/(p_{11} - p_{12})$ . The ratios  $p_{12}/p_{44}$  and  $p_{11}/p_{12}$  can be obtained by using method B or C. These methods require a study of the diffraction effects as functions of the sound amplitude and the desired information is gained by extrapolation to zero amplitude. Since method C involves intensity measurements it is natural to expect that more accurate results can be obtained with method B. The experimental work should therefore be based on method B and supplemented by observations described in method A. Method A and B require the same experimental equipment, i. e. ordinary polarization instruments.

After the ratios of the elastic and elasto-optical constants have been determined the  $\gamma(\varphi)$  curves in Fig. 4 can be calculated and an experimental verification of these curves offers a further test of the accuracy of the measurements.

The supersonic investigations furnish only the ratios between the strain-optical constants. The constants themselves could only be obtained if it were possible to measure the amplitude of the sound waves. For sound waves in solids this is obviously a very difficult proposition. It will be easier to evaluate the constants by combining the results of the supersonic investigation with one of the usual photo-elastic methods. Measurements of the birefringence produced by a uniform pressure parallel to the [001] axis furnish  $(p_{11} - p_{12})$ . The supersonic methods



can therefore not replace the compensator measurements but they form a substitute for the difficult interferometric photo-elastic measurements.

We have restricted these considerations to the special case where the light is incident in the [001] direction. There are no essential difficulties in calculating the supersonic diffraction effects for any arbitrary direction of incidence, but the equations are so complicated to be of little practical value and no further information concerning the elasto-optical constants could be gained from observations with other directions of incidence.

The writer had the pleasure of discussing the problems of the diffraction by supersonics with Mr. N. S. Nagendra Nath and is indebted to Dr. E. Hiedemann for a valuable exchange of ideas.

Received 9 February 1938.

## Quantitative Kristallit-Röntgenanalyse.

Von K. Schäfer, Mannheim.

**Inhaltsangabe:** Es wird eine Methode beschrieben, mit der sich mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen die kristalline Zusammensetzung einer Probe verschiedener Komponenten quantitativ bestimmen läßt, und an zwei praktischen Beispielen wird deren Genauigkeit gezeigt.

Eine große Anzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten der letzten Jahre führte zu einem guten Überblick über die für die Intensitäten von Röntgeninterferenzen maßgebenden Faktoren. In dem einen Fall der Pulverinterferenzen ist unsere Kenntnis eine lückenlose, hier können wir im allgemeinen die Intensitäten mit einer Genauigkeit von etwa 1% vorhersagen. Diese Untersuchungen über die Natur der Röntgenstrahlen und der Kristalle haben nun auch eine Anwendungsmöglichkeit von mehr praktischem Interesse. Sie geben uns die Möglichkeit der Durchführung einer quantitativen Kristallitanalyse, d. h. der Bestimmung der mengenmäßigen Zusammensetzung eines Kristallgemisches, denn die Interferenzintensitäten eines Kristallpulvergemisches hängen in einfacher Weise von der Konzentration der vorhandenen Kristallsorten ab. Es ist nur notwendig, die vorgegebene Probe in den Pulverzustand überzuführen, in dem die Intensitäten besonders übersichtlich werden. In manchen Fällen mag die Probe auch schon im Pulverzustand vorliegen.

Wohl läßt sich diese Art der Analyse, die z. B. in der Metallkunde bei der Bestimmung der Konzentration von Metallphasen oder bei der Analyse von Mineralien Interesse besitzt, in geeigneten Fällen, in denen sich die Kristalle durch verschiedene Lösungsverhältnisse oder Brechungsindizes<sup>1)</sup> unterscheiden, mit chemischen oder optischen Methoden durchführen, aber naturgemäß gehört sie zur Domäne der Kristallinterferenzen, nicht zuletzt deswegen, da diese selbst auf kleine Unterschiede im Kristallgitter empfindlich sind. Die übliche chemische Analyse sagt uns ja nichts über die kristallmäßige Zusammensetzung einer Probe, sie gibt uns nur die Ionenmengen.

Die hier zu beschreibende, röntgenographische Kristallitanalyse kann direkt die Methoden übernehmen, mit denen die Ladungsverteilung im Kristallgitter bzw. im Atom sich bestimmen läßt und die ein wichtiger Beitrag zur Kenntnis der letzteren geworden sind. Die theoretischen Grundlagen unserer Aufgabe sind dieselben wie dort, nur verschiebt

1) C. W. Correns, Fortschr. Mineralog. 14 (1929) 26.

sich unser Interesse von der röntgenphysikalischen Größe, der Ladungsverteilung im Gitter, auf die bloße Feststellung der Menge des betreffenden Kristalles. In verschiedenen diesbezüglichen Arbeiten<sup>1)</sup> und einigen zusammenfassenden Darstellungen<sup>2)</sup> finden sich die theoretischen Grundlagen und das Experimentelle der Methode. In besonders übersichtlicher Weise wurden die theoretischen Grundlagen speziell in Hinsicht auf eine quantitative Kristallitanalyse von Glocker<sup>3)</sup> zusammengestellt.

Eine spezielle röntgenographische Methode benützte schon früher Nahmias<sup>4)</sup>, um mit ihr z. B. Kaolin auf seinen Gehalt an freiem Quarz zu untersuchen.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist, auf einige experimentelle Erleichterungen hinzuweisen, die vielleicht ein Beitrag sind, um der Methode Eingang in einen weiteren Kreis zu verschaffen. Ferner soll an zwei Beispielen die praktische Durchführbarkeit der Methode und deren Genauigkeit gezeigt werden.

Im Prinzip machen wir folgendes: Wir bringen unsere Probe in den Pulverzustand, erzeugen daran Kristallinterferenzen und rechnen nach Messung der Interferenzintensitäten die einzige Unbekannte im Intensitätsausdruck, die Größe  $p$ , aus. Genauer gesagt bestimmen wir das Mengenverhältnis  $p_1/p_2$ , da wir immer zwei Kristallsorten miteinander vergleichen werden. Der Ausdruck für die Interferenzintensitäten an genügend feinen Pulvern (Laue-Theorie) lautet:

$$S = S_0 \cdot \frac{p}{q} \left( \frac{q}{A n^*} \right)^2 \bar{F}^2 \cdot H \cdot L \cdot P \cdot K \cdot c.$$

Dabei bedeutet:

$p$  das Gewicht der bestrahlten Kristallmenge,

$q$  das spez. Gewicht des Kristalls,

$A$  das Molekulargewicht,

$n^*$  die Zahl der Atome bzw. Moleküle in der Zelle,

$\bar{F}$  die Streuamplitude der Zelle einschl. des Temperaturfaktors,

$H$  die Häufigkeit der die Interferenz liefernden Kristallfläche ( $hkl$ ),

1) J. Brentano, *Philos. Mag.* **6** (1928) 178; A. Rusterholz, *Helv. phys. Act.* **4** (1931) 68; R. Glocker u. K. Schäfer, *Z. Physik* **73** (1931) 289.

2) P. P. Ewald, *Handb. d. Physik*, Bd. 23, II. Aufl., 2. Teil; A. H. Compton u. S. K. Allison, *X-Rays in Theorie and Experiment*, McMillan 1935; R. Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, II. Auflage, Springer 1936; ferner: W. Ehrenberg u. K. Schäfer, *Physik. Z.* **83** (1932) 97 u. 575; E. O. Wollan, *Rev. mod. Physics* **4** (1932) 205; F. C. Blake, *Rev. mod. Physics* **5** (1933) 169.

3) R. Glocker, *Metallwirtschaft* **12** (1933) 599.

4) M. E. Nahmias, *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 329.

$L$  den Lorentz-Faktor, der für Pulveraufnahmen folgende Form hat:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta},$$

$P$  den Polarisationsfaktor:  $P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ ,

$K$  den Absorptionsfaktor, welcher der Absorption der Primär- und der Interferenzstrahlung im Präparat Rechnung trägt; er läßt sich aus dem Schwächungskoeffizient und dem Halbmesser des Debye-Präparates berechnen<sup>1)</sup>. Die Winkelabhängigkeit des Absorptionsfaktors kann auch direkt experimentell aus einer Aufnahme durch Beimischung einer geeigneten Substanz, z. B. Aluminiumpulver<sup>2)</sup>, bestimmt werden.

$S$  die Interferenzintensität, gemessen als Integral über die Interferenzkurve,

$S_0$  die Primärintensität,

$c$  eine Konstante, in der eine Anzahl hier nicht näher interessierender Größen zusammengefaßt sind.

Die beiden letzten Größen fallen beim Vergleich zweier Interferenzen aus der Rechnung heraus und das gesuchte Konzentrationsverhältnis ergibt sich zu:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{A_1^2}{A_2^2} \cdot \frac{n_1^{*2}}{n_2^{*2}} \cdot \frac{F_1^2}{F_2^2} \cdot \frac{H_2 \cdot L_2 \cdot P_2 \cdot K_2}{H_1 \cdot L_1 \cdot P_1 \cdot K_1}.$$

Es mag noch hinzugefügt werden, daß die Größe  $p/q$  das bestrahlte Kristallvolumen bedeutet und die Größe  $q/An^*$  der Zahl der Zellen pro Volumeneinheit entspricht. Die Streuamplitude der Zelle berechnet sich zu:

$$F = \sum_i F_i e^{2\pi i(hm_i + kn_i + lp_i)} \cdot e^{-M_i}.$$

Dabei muß über alle Atome  $i$  der Zelle mit den Atomlagen ( $m_i, n_i, p_i$ ) und den Atomfaktoren  $F_i$  summiert werden. Die Größe  $e^{-M_i}$ , der Temperaturfaktor, trägt der Temperaturbewegung der in den Gitterpunkten sitzenden Atome Rechnung. Er läßt sich nur für den Spezialfall hochsymmetrischer kubischer Kristalle mit nur einer Atomsorte berechnen<sup>3)</sup>. Der Temperatureinfluß bei kubischen Kristallen mit 2 Atomsorten läßt

1) A. Claassen, Z. phys. Chem. 124 (1926) 439; Philos. Mag. 9 (1930) 57; G. Greenwood, Philos. Mag. 3 (1927) 963; H. Möller u. A. Reis, Z. physik. Chem. 139 (1928) 425; A. Rusterholz, Z. Physik 63 (1940) 4; Helv. phys. Acta 4 (1934) 68; F. C. Blake, Rev. mod. Physics 5 (1933) 169.

2) R. Glocker u. K. Schäfer, Z. Physik 78 (1934) 289.

3) W. Ehrenberg u. K. Schäfer, l. c.



sich nach einer von James-Waller<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Methode durch Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmen. Ist der Temperatureinfluß klein, dies ist der Fall bei niedrigen Temperaturen, hohen charakteristischen Temperaturen der Kristalle und schweren Atomen, dann läßt er sich mit der Debye-Wallerschen Formel wenigstens abschätzen, wenn auch die Bedingungen ihrer exakten Gültigkeit nicht erfüllt sind.

Mehr Schwierigkeiten macht die Bestimmung des Absorptionsfaktors. Wohl gibt es eine Anzahl Methoden, um für ein zylinderförmiges Präparat die Integration durchzuführen, und es liegen auch schon Tabellen<sup>2)</sup> für den Absorptionsfaktor in Abhängigkeit von  $\mu R$  ( $\mu$  mittlerer Schwächungskoeffizient und  $R$  Halbmesser des Präparates) vor, aber immer wird dadurch eine erhebliche Fehlerquelle hereinkommen, daß sich sowohl der Schwächungskoeffizient wie auch der Halbmesser des Präparates nur ungenau bestimmen lassen und andererseits der Absorptionsfaktor bei merklicher Absorption eine sehr starke Winkelabhängigkeit zeigt. Die Stärke der Winkelabhängigkeit nimmt ab mit abnehmendem  $\mu R$ ; da liegt es nun nahe, den Einfluß der Absorption durch Benutzung harter Strahlung zu verringern, dem steht aber der Nachteil gegenüber, daß die Debye-Linien dann sehr nahe zusammenrücken und sich nur schwer genau photometrieren lassen. Der andere Weg ist der,  $\mu R$  dadurch klein zu machen, daß man das Kristallpulver in einer Markkapillare nur lose schüttet oder das Kristallpulver mit einer nur schwach absorbierenden Substanz verdünnt, die selbst keine Interferenzen liefert. Hier hat sich sehr gut feinstes Korkpulver bewährt, das nur ganz verwaschene amorphe Ringe liefert und seiner leichten Atome wegen nur wenig absorbiert.

Dadurch wird sich in vielen Fällen die Absorption für nahe beieinanderliegende Linien praktisch vernachlässigen oder wenigstens stark herabmindern lassen. Man sollte nun meinen, daß durch diese Verdünnung die Belichtungszeit stark heraufgesetzt wird wegen des verringerten bestrahlten Kristallvolumens. Das ist aber nicht der Fall, falls die Absorption vorher einen erheblichen Einfluß hatte. Im Gegenteil waren zur Erzielung gut durchexponierter Aufnahmen bei verdünnten Präparaten kürzere Expositionszeiten notwendig. Man hat dabei noch den Vorteil, daß die Interferenzen niederer Ordnung, die normalerweise am meisten durch die Absorption im Präparat geschwächt werden, dann relativ stärker hervortreten.

1) J. Waller u. W. James, Proc. Roy. Soc. London 117 (1927) 214.

2) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Bornträger, Berlin 1935.

Für die wünschenswerte Größe der Partikeln sind verschiedene Gesichtspunkte maßgebend. Zunächst ist zu verlangen, daß die Partikeln so klein sind, daß wir eine gleichmäßig geschwärzte Interferenzlinie bekommen. Dies wird dann der Fall sein, wenn die Partikeln  $\sim 10^{-3}$  cm groß sind. Sodann fordert die Wahrung des Mischungsverhältnisses in der Probe eine Höchstgröße der Kriställchen. In dem bestrahlten Volumen muß die mittlere relative Schwankung der Partikeln durch Bestrahlung einer genügenden Anzahl derselben klein gehalten werden, was sich auch durch eine künstliche Vergrößerung des streuenden Volumens (Bewegung des Präparates) erreichen läßt. Eine über dies hinausgehende Kleinheit wird dadurch gefordert, daß erst unter einer gewissen Kristallgröße die Winkelabhängigkeit des Absorptionseinflusses im Präparat eine einfache Form erhält. Haben wir ein Gemisch aus zwei Kristallsorten mit Kristallkörnern, in denen die Absorption der Strahlung vernachlässigbar ist ( $e^{-\mu d} \sim 1$ ), dann läßt sich aus der Dichte des Präparates und dem mittleren Absorptionskoeffizienten, der sich aus der Ionenkonzentration der absorbierenden Bestandteile bestimmen läßt, nach den bekannten Methoden<sup>1)</sup> der für die beiden Kristallsorten gemeinsame Absorptionsfaktor ausrechnen. Anders wenn die Absorption in den Körnern nicht vernachlässigbar ist, dann erhält man für die Interferenzen der zwei Kristallsorten verschiedene Winkelabhängigkeiten der Absorption<sup>2)</sup>, und zudem läßt sich dann der mittlere Absorptionskoeffizient des Präparates nicht mehr nach der bekannten Formel:

$$\mu/\rho = \alpha_1 (\mu/\rho)_1 + \alpha_2 (\mu/\rho)_2 + \dots$$

berechnen, denn diese verliert ihre Gültigkeit, sobald die Absorption in den einzelnen Teilchen nicht mehr vernachlässigbar ist<sup>2)</sup>. Dieser Einfluß kann bei Partikelgrößen von  $10^{-4}$  cm noch erheblich sein, wenn entweder die Substanz schweratomig ist, oder wenn wir uns mit der Strahlung in unmittelbarer Nähe einer Absorptionskante auf ihrer kurzwelligen Seite befinden.

Meist noch weitergehende Forderungen an die Kleinheit der Teilchen, diesmal nicht an die makroskopischen Teilchen (Körner), sondern an die dieselben zusammensetzenden homogenen Gitterbereiche, werden zwecks Vermeidung der primären Extinktion gefordert, einer Abweichung von der unseren Formeln zugrunde liegende Laue-Theorie der Kristallinterferenzen. Diese Theorie summiert nur die durch die Primärwelle angeregten Streuwellen, ohne die Wechselwirkungen der Streustrahlung mit

1) Vgl. Anmerkung 1, S. 144.

2) K. Schäfer, Z. Physik 86 (1933) 738.

der Primärstrahlung zu beachten. Wenn die Kristalle zu groß würden, müßte diese gegenseitige Wechselwirkung berücksichtigt werden, was praktisch kaum durchführbar ist wegen der Kompliziertheit dieses Einflusses. Unterhalb einer Größe von etwa  $10^{-5}$  cm jedoch, die aus einer Formel von Darwin<sup>1)</sup> abgeschätzt werden kann, verschwindet der Einfluß der primären Extinktion. Da man die Größe der homogenen Gitterbereiche und ihren Verteilungszustand nicht genau kennt, läßt sich der Extinktionseinfluß im praktischen Fall nicht rechnerisch ermitteln, sondern man wird immer durch genügende Feinheit der Partikeln dafür sorgen, daß die Streuung der Kriställchen der Laueschen Theorie folgt.

### Experimentelles.

Die Intensität der Kristallinterferenzen läßt sich an einem Ionisationspektrometer oder bequemer und trotzdem mit genügender Genauigkeit photographisch in einer Debye-Kammer messen. Man wird vorteilhafterweise eine Kammer mit großem Halbmesser wählen. Der Nachteil einer längeren Belichtungszeit wird aufgehoben durch die erhöhte Auflösung und den erfahrungsgemäß schwächeren Schleier, den größere Kammern liefern. Der Durchmesser einer vom Verfasser benutzten Kammer war etwa 200 mm, ihre Höhe etwa 40 mm. Die auf der Peripherie sitzende schlitzförmige Blende hat eine Länge und Breite von  $2 \times \frac{1}{2}$  mm. Das Präparat war mittels eines Konus drehbar und in der Höhe verschiebbar, um eventuelle Konzentrationsunterschiede des Präparates auszugleichen. Das Präparat selbst kann durch Auspressen aus einer Düse hergestellt werden, nachdem das Pulver unter Zugabe von Zaponlack zu einem Brei verrieben wurde. Noch geeigneter, falls man geringe Absorption im Stäbchen erreichen will, sind Markkapillaren, in welchen man das Präparat unter Zumischung von Korkmehl beliebig locker schütten kann. Zur Vermeidung störenden Schleiers, herrührend vom Kontinuum, empfiehlt es sich, geeignete Filter (bei Kupferstrahlung Nickelfilter) vorzuschalten, man hat dann auch den Vorteil der Unterdrückung der  $\beta$ -Linien, die durch die Möglichkeit einer Überdeckung stören können. Zur Unterdrückung eines Schleiers, herrührend von einer angeregten Eigenstrahlung im Präparat, eignen sich Aluminiumfolien passender Dicke. Die Photometrierung geschah mit einem nichtselbstregistrierenden Photometer in Rosenberg-Schaltung. Die Größe des gleichmäßig ausgeleuchteten Spaltbildes war  $\frac{1}{10} \times 1$  mm. Zur Ausmittelung der Kornschwankungen wurden zwei Filme kongruent aufeinander gelegt und in Abständen von 1 mm ober- und unterhalb des Äquators

1) S. dazu W. Ehrenberg u. K. Schäfer, l. c.



durchphotometriert. Dies konnte bei dem großen Kameradurchmesser unbedenklich gemacht werden und war notwendig, um eine genügende Genauigkeit zu erzielen. Als Filmmaterial wurde Schleußner-Doneo-Film gewählt. Er hat bei den folgenden Entwicklungsbedingungen: Hauff Metol Hydroch. 1 : 4; 18° C; Entwicklungszeit 5 min;  $\frac{1}{10}$  Tropfen  $KBr$  cm<sup>3</sup> Lösg. eine geradlinige Gradationskurve bis zu Schwärzungen von  $S = 1,2$ . Die Integralintensität wurde mit dem Planimeter gemessen.

Eine Zerkleinerung des Präparates bis auf die Größe von  $10^{-5}$  cm erreicht man bei spröden Materialien durch Pulverisieren in einem Mörser. Bei  $NaCl$ ,  $KBr$ ,  $Cr$ ,  $FeAl$  eignete sich ein stählerner Mörser, dessen Pistill mit einem schweren Hammer bearbeitet wurde. Dabei ist zu berücksichtigen, daß wir im Falle einer Analyse nicht etwa die feinsten Teilchen durch Schlemmen in einer Flüssigkeit oder mit einem Windsichter aussondern dürfen, weil sich dadurch die Konzentrationsverhältnisse im Präparat ändern würden. Auch ist darauf zu achten, daß beim Zerreiben von Kristallgemischen Mischkristallbildung auftreten kann, worauf Vegard<sup>1)</sup> aufmerksam machte. Bei weichen Materialien, Metallegierungen, eignet sich ein Zerreiben der Probe auf einem Arkansasstein unter Zuhilfenahme einer geeigneten Flüssigkeit (z. B. Benzol). Eine mikroskopische Betrachtung bewies, daß die Teilchen von der gewünschten Feinheit waren. Da wir zur Präparatherstellung nur geringe Mengen pulverförmige Substanz benötigen, so ist das Verfahren in keiner Weise besonders mühselig. Meist werden auch Spuren des Arkansassteines mit abgerieben werden; die dadurch entstehenden Interferenzen können aber leicht durch eine Sonderaufnahme festgestellt werden und werden meist so schwach sein, daß sie nicht stören.

Hier ist der Ort, auf eine Erscheinung aufmerksam zu machen, die bei der mechanischen Zerkleinerung durch Zerreiben auftrat. Bei orientierenden Versuchen an einer  $AuCu$ -Legierung (50 Atomprozent) ergab sich, daß nach dem Zerreiben die Überstrukturlinien völlig verschwunden waren. Probeaufnahmen an dem  $AuCu$ -Einkristall, von dem die Probe abgenommen wurde, zeigten die bekannten Überstrukturlinien. Ein fünfständiges Erwärmen des Metallpulvers auf 200° C brachte die Überstrukturlinien wieder zum Vorschein. Sollte gelegentlich an Pulverdiagrammen aus der Intensität der Überstrukturlinien Schlüsse gezogen werden, so müßte diese Erscheinung berücksichtigt werden. Eine ähn-

---

1) E. Vegard, siehe P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. Springer 1923, S. 202.



liche Erscheinung des Eintretens einer Umwandlung durch Verformung wurde früher beim Pulverisieren einer *FeAl*-Legierung beobachtet<sup>1)</sup>.

Bezüglich des Einflusses von Gitterstörungen auf die Intensität der Röntgeninterferenzen ist auf verschiedene teils in neuester Zeit erschienene Arbeiten<sup>2)</sup> zu verweisen.

Um die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Methode beurteilen zu können, wurden zwei einfache Beispiele herausgegriffen. Im ersten Beispiel wurde eine vorgegebene Probe mit 50 Gewichtsprozent *NaCl* und *KBr* untersucht. Die gewünschte Partikelgröße von  $10^{-5}$  cm ließ sich in dem vorhin erwähnten stählernen Mörser erreichen. Durch Verdünnen dieses Pulvers mit Korkmehl im Gewichtsverhältnis 1 : 1 wurde ein  $\mu R$  erzielt, das so klein war, daß sich die Anbringung einer Absorptionskorrektur bei den untersuchten nahe beieinander liegenden Linien praktisch erübrigen würde. Photometriert wurden die aufeinanderliegenden Linien *NaCl* (111) + *KBr* (002), ferner *NaCl* (002) und *KBr* (022). Aus dem Linienverhältnis *NaCl* (111) + *KBr* (002) : *NaCl* (002) ergab sich ein Konzentrationsverhältnis

$$p_{KBr} : p_{NaCl} = 0,97_8 : 1.$$

Aus dem weiteren Linienverhältnis *NaCl* (002) : *KBr* (022) ergab sich

$$p_{KBr} : p_{NaCl} = 0,96_8 : 1.$$

Die mittlere Dichte des Präparates war  $\rho' = 0,38$ , sein Massenabsorptionskoeffizient  $\mu/\rho = 52$ , der Halbmesser des Präparates war  $R = 4,1 \cdot 10^{-2}$  cm. Dies ergab das vorhin schon genannte  $\mu R = 0,81$ . Die Absorptionsfaktoren des Linienpaares *NaCl* (111) + *KBr* (002) und *NaCl* (002) unterschieden sich nur um 0,25%, diejenigen des Linienpaares *NaCl* (002) und *KBr* (022) um 0,6%. Ein Präparat der gleichen Zusammensetzung, das aber ohne Korkmehlzumischung hergestellt war, führte zu einem  $\mu R = 4,8$ . In diesem Falle unterscheiden sich die Absorptionsfaktoren der beiden Linienpaare um 11 bzw. um 24%; die Unsicherheit der mittleren Dichte und des Radius des Präparates kann leicht zu einer Fehlerquelle von einigen Prozent führen. Tatsächlich ergaben Bestimmungen an derartigen Präparaten eine weniger gute Übereinstimmung mit den eingewogenen Werten.

Die Temperaturfaktoren bei *NaCl* sind aus Messungen von James-

1) K. Schäfer, *Naturwissenschaften* 21 (1933) 207.

2) J. Hengstenberg u. H. Mark, *Z. Physik* 61 (1930) 435; J. Hengstenberg, *Ergeb. techn. Röntgenk.* 2 (1931) 139; G. W. Brindley and F. W. Spiers, *Nature* 134 (1934) 850; *Philos. Mag.* 20 (1935) 882 u. 893; R. Brill, *Z. Physik* 105 (1937) 378; W. Boas, *Z. Kristallogr. (A)* 97 (1937) 354.

Firth<sup>1)</sup> bekannt. Zur Berechnung des Temperaturfaktors von  $KBr$  wurde in die Debye-Wallersche Formel die mittlere Atommasse der beiden Atome eingesetzt. Die charakteristische Temperatur von  $KBr$   $\theta = 177^\circ$  wurde einer Tabelle von James-Brindley<sup>2)</sup> entnommen. In dieser Tabelle befindet sich noch eine weitere Anzahl charakteristischer Temperaturen nach Schrödinger<sup>3)</sup> berechnet. Die Berechnung der Strukturfaktoren der beiden Gitter vom  $NaCl$ -Typ geschah unter Verwendung der von James-Brindley<sup>4)</sup> zusammengestellten Atomfaktorwerte, die nach der Hartreeschen Methode berechnet sind. Bei  $Br$ , wo wir uns auf der langweiligen Seite der Absorptionskante befinden, wurde die Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors nach Hönl<sup>5)</sup> berücksichtigt. Die normalen Atomfaktorwerte von  $Br$  wurden einer Arbeit von Pauling-Sherman<sup>6)</sup> entnommen.

Die Methode wurde noch an einem Beispiel aus der Metallkunde geprüft. Im Duralumin interessiert uns besonders der mengenmäßige Anteil des ausgeschiedenen  $CuAl_2$ -Gitters neben dem Aluminiumgitter. Zu diesem Zweck wurde entsprechend dem  $Cu-Al$ -Zustandsdiagramm eine Legierung mit 50 Gewichtsprozent  $CuAl_2$  und 50 Gewichtsprozent  $Al$  erschmolzen. Naturgemäß war in dem  $Al$  noch etwas  $Cu$  gelöst. Die Legierung war so, daß zur Herstellung eines hinreichend feinen Pulvers das schon oben erwähnte Zerreiben der Probe auf einem Arkansasstein zum Ziel führte. Durch Vermengen mit Korkmehl im Verhältnis 1:1 erreichte man ein  $\mu R = 0,60$ , so daß die Absorption der engbenachbarten Linien bei der Berechnung praktisch nicht berücksichtigt zu werden brauchte. Der Berechnung des  $CuAl_2$ -Gitters wurden die Atomlagen

$Cu$  000

00 $\frac{1}{2}$

$Al$   $u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \bar{u}, \bar{u} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$

$\bar{u} + \frac{1}{2}, u, \frac{1}{4}; u + \frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{4}$

zugrunde gelegt. Der Parameter wurde zu  $u = 0,158$  eingesetzt. Eine Rechnung ergab, daß die Resultate von einer Abweichung des Parameters von obigem Wert zufällig praktisch unabhängig sind. Bei der Berechnung des Strukturfaktors des  $CuAl_2$ -Gitters wurde für  $Al$  der nach

1) W. James und E. L. Firth, Proc. Roy. Soc. London 117 (1927), 62; J. Waller und W. James, ebenda 117 (1927) 214.

2) R. W. James und G. W. Brindley, Philos. Mag. 12 (1931) 81.

3) E. Schrödinger, Phys. Z. 20 (1919) 474.

4) James-Brindley, l. c.

5) H. Hönl, Ann. Physik 18 (1933) 625.

6) A. Pauling u. J. Sherman, Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

Hartree<sup>1)</sup> berechnete Atomfaktor benutzt, bei *Cu* mußte die Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors berücksichtigt werden, entsprechend der Lage der *Cu-K<sub>a</sub>*-Linie auf der langweiligen Seite der Absorptionskante. Photometriert wurden die Linien *CuAl<sub>2</sub>* (220) + (112), ferner *CuAl<sub>2</sub>* (310) + (202) und *Al*(002). Aus dem Linienverhältnis *CuAl<sub>2</sub>* (220) + (112): *Al* (002) ergab sich für das gesuchte Konzentrationsverhältnis

$$p_{CuAl_2} : p_{Al} = 0,99_7 : 1.$$

Aus dem Linienverhältnis *CuAl<sub>2</sub>* (310) + (202): *Al* (002) ergab sich

$$p_{CuAl_2} : p_{Al} = 0,97_0 : 1.$$

Die Einwaage bei der Herstellung der Legierung war so, daß sie einem Verhältnis

$$p_{CuAl_2} : p_{Al} = 1 : 1$$

entsprach. Zur Kontrolle wurden noch Aufnahmen an einem mechanischen Gemenge der Komponenten *CuAl<sub>2</sub>* und *Al* mit dem gleichen Gewichtsverhältnis wie im obenerwähnten Beispiel ausgewertet. Aus dem Linienverhältnis *CuAl<sub>2</sub>* (220) + (112): *Al* (002) ergab sich:

$$p_{CuAl_2} : p_{Al} = 1,01_5 : 1$$

und aus dem Linienverhältnis *CuAl<sub>2</sub>* (310) + (202): *Al* (002) ergab sich:

$$p_{CuAl_2} : p_{Al} = 0,99_5 : 1.$$

Im Falle der Legierung ist berücksichtigt, daß im *Al*-Gitter 1,5 Gewichtsprocente *Cu* statistisch regellos gelöst sind. Der Temperaturfaktor des *Al*-Gitters läßt sich nach der Debye-Wallerschen Formel errechnen. Bei dem *CuAl<sub>2</sub>*-Gitter läßt sich der Temperaturfaktor allerdings nur näherungsweise mit der Debye-Wallerschen Formel berechnen. Die charakteristische Temperatur des *CuAl<sub>2</sub>*-Gitters wurde mit der Lindemannschen Formel<sup>2)</sup> aus seinem Schmelzpunkt abgeschätzt. Die sehr gute Übereinstimmung des röntgenographisch bestimmten Mengenverhältnisses mit dem eingewogenen Wert dürfte in diesem Falle in Anbetracht des näherungsweise bekannten Temperaturfaktors eine zufällige sein.

An diesen beiden Beispielen sollte gezeigt werden, daß sich Kristallitanalysen mit genügender Genauigkeit praktisch durchführen lassen, und daß die Berücksichtigung der Absorption im Präparat wesentlich erleichtert wird durch eine Zugabe von Korkmehl, ohne daß hierdurch eine Störung infolge neuauftretender Interferenzen zu befürchten wäre.

1) Siehe Fußnote 2 auf S. 150.

2) S. Wien-Harms, Hdb. d. Exp.-Physik VIII, 1., Artikel von A. Eucken, S. 250.

Weiter wurde ein Weg gezeigt, um von Metallegierungen extinktionsfreie Präparate herzustellen. Immerhin soll noch am Schlusse betont werden, daß eine Kristallitanalyse von Fall zu Fall einer auf die besonderen Verhältnisse eingehenden Bearbeitung bedarf. Eine ernste Schwierigkeit tritt auf, wenn eine Komponente nur in geringer Konzentration vorhanden ist, da sich dann die entsprechenden Interferenzen infolge ihrer geringen Intensität nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen lassen. So ließ sich z. B. aus Aufnahmen einer  $Al$ -Legierung mit nur 5%  $CuAl_2$  der  $CuAl_2$ -Gehalt nicht bestimmen.

Im Falle komplizierter Gitter, die einer Rechnung noch nicht zugänglich sind, ist die Methode von Nahmias<sup>1)</sup> zu empfehlen, bei der mittels Eichaufnahmen an Präparaten bekannter Konzentration das gesuchte Mengenverhältnis bestimmt wird.

Die Arbeit<sup>2)</sup> wurde im Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart bei Herrn Prof. Glocker ausgeführt, dem ich für vielfache Anregungen herzlich danke, weiter danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

Anmerkung bei der Korrektur: Es sei hier besonders auf die inzwischen erschienene Arbeit von G. W. Brindley und F. W. Spiers, Proc. phys. Soc. London 50 (1938) 17, hingewiesen, in der sehr eingehend die bei Messungen an Pulvern auftretenden Fragen diskutiert werden.

---

1) M. E. Nahmias, Analyse des matières cristallisées au moyen des rayons X, Paris, Hermann et Cie. 1936.

2) Die Veröffentlichung wurde durch äußere Umstände stark verzögert; eine vorläufige Mitteilung der Ergebnisse erfolgte in einem zusammenfassenden Bericht von R. Glocker, Z. techn. Physik 15 (1934) 421.

Eingegangen den 14. Februar 1938.



# The Structure of Rubidium Dithionate $Rb_2S_2O_6$ .

By W. H. Barnes and A. V. Wendling,  
McGill University, Montreal.

## Contents.

	Page
I. Introduction . . . . .	153
II. Crystallography . . . . .	153
a) Brief Literature Survey p. 153. New Optical Measurements p. 154.	
III. Unit Cell, Bravais Lattice, Space Group . . . . .	155
a) Symmetry Elements, Crystal Class p. 155. b) Dimensions of the Unit Cell p. 155. c) Density, Number of Formula Units per Cell p. 156. d) Bravais Lattice, Space Group p. 156.	
IV. Structure . . . . .	158
a) Special Positions p. 158. b) Atomic $F$ Curves p. 159. c) Vertical Parameters p. 160. d) Lateral Parameters p. 163. e) Distinction between $u_A'''$ and $u_B'''$ p. 172. f) Summary of Rubidium Dithionate Parameters p. 172.	
V. Discussion . . . . .	174
VI. References . . . . .	179

## I. Introduction.

Of the reportedly isomorphous dithionates of potassium and of rubidium only the former has been subjected to detailed structure analysis (1, 2, 3, 4, 5). Due to the marked disagreement between certain of the numerical values proposed for the parameters involved, notably between those for oxygen, it was considered of interest to investigate the structure of the rubidium salt. This structure has been discussed briefly by Huggins and Frank (2) and by Hägg (3). The former made no attempt to determine accurately the parameters but from a comparison between the data obtained from  $K_2S_2O_6$  and from  $Rb_2S_2O_6$  they "conclude that the true parameters are not very different in the two cases". Hägg states that he was unable to find a structure for either  $K_2S_2O_6$  or  $Rb_2S_2O_6$  giving an acceptable intensity distribution.

## II. Crystallography.

### a) Brief Literature Survey.

Orthorhombic crystals of  $Rb_2S_2O_6$  have been reported by Wyruboff (6) who concludes that hexagonal specimens arise from a ternary association of orthorhombic lamellae. He claims never to have encountered trigonal forms and considers such forms, described by Fock (7), to be exceptional. Groth (8), however, assigns rubidium dithionate to the trigonal trapezohedral ( $D_3$ ) class of the hexagonal system and gives the angle between rhombohedral axes as  $\alpha = 108^\circ 56'$ .

The axial ratio ( $a/c$ ) was found by Piccard (9) to be  $1/0.6307$ .

Refractive indices have been measured by Topsøe and Christiansen (10).

Pape (11) has determined the specific optical activity of potassium dithionate. According to Wyruboff (6, p. 362), crystals of rubidium dithionate also are optically active but the rotation is so slight that it can only be detected in thicknesses of 2 or 3 mm. Neither Topsøe and Christiansen (10) nor Pape (11), however, have observed optical activity in crystals of  $Rb_2S_2O_6$ .

#### b) New Optical Measurements<sup>1)</sup>.

In connection with the space group determination of  $Rb_2S_2O_6$  it was desirable to confirm the presence of optical activity if possible.

A large flat hexagonal prism with its basal plane as a "contoured contact face" was examined in convergent light between crossed Nicols in a polarizing microscope. The single black cross and the circular concentric rings characteristic of uniaxial crystals were observed. Rather large double refraction was indicated, the sign of which was determined by means of a quarter-wave mica plate as positive. These observations are in qualitative agreement with the data (10) of Topsøe and Christiansen (e.g.,  $\epsilon_D - \omega_D = 0.0504$ ). No optical activity was observed in spite of the fact that the thickness of the specimen was of the same order of magnitude stated by Wyruboff (6) as required for detection of this phenomenon. It is possible, therefore, that this crystal was a twin or, in view of the rather large birefringence, that a slightly imperfect setting of the crystal prevented manifestation of optical activity.

After several subsequent recrystallizations a small crystal was obtained which exhibited the prism and two rhombohedral forms with a basal plane face at each end. A Laue photograph taken with the beam along the  $c$  axis showed that this crystal was not twinned. It had a length of between 1.5 mm. and 1.7 mm. along the  $c$  axis and showed a rotation towards the left of between  $3^\circ$  and  $3.5^\circ$ . The specific rotation, therefore, was about  $2^\circ$  per mm., about one-quarter of that found by Pape (11) for  $K_2S_2O_6$  but much larger than that implied by the observations of Wyruboff (6). It is probable that Wyruboff's crystals were twinned.

Several pseudo-hexagonal crystals of  $Rb_2S_2O_6$  were obtained in the course of the present investigation. A comparatively large specimen was selected and the presence of twinning was confirmed by a Laue photograph along the  $c$  axis. No evidence of optical activity could be detected although the probable error in the measurement of specific rotatory power under the existing conditions was estimated at less than  $(\frac{1}{4})^\circ/\text{mm}$ .

Although it was impossible to measure the refractive indices with precision, the ordinary index ( $\omega$ ) was estimated as about 1.46 by the immersion method. This agrees with the observations (10) of Topsøe and Christiansen ( $\omega_D = 1.4574$ ).

These data, therefore, although meagre and inexact due to the nature of the crystals available, at least satisfactorily confirmed previously existing optical data on rubidium dithionate for the purpose of the structure investigation.

1) We are indebted to Dr. F. F. Osborne, assistant professor of geology, McGill University, for measurements of optical activity and refractive index.

### III. Unit Cell, Bravais Lattice, Space Group.

#### a) Symmetry Elements, Crystal Class.

A Laue photograph of  $Rb_2S_2O_6$ , taken with the X-ray beam along the principal axis, is shown in Figure 1. The symmetry exhibited is that of  $D_3^d$  so that the crystal may at once be referred to  $C_3^v$ ,  $D_3$  or  $D_3^d$ . The only classes in the hexagonal system however, that possess optical activity are  $C_3$ ,  $C_6$ ,  $D_3$  and  $D_6$ . Consequently, crystals of  $Rb_2S_2O_6$  must belong to the class  $D_3$  (rhombohedral enantiomorphy; trigonal trapezohedral). This agrees with the classification of Groth (8).

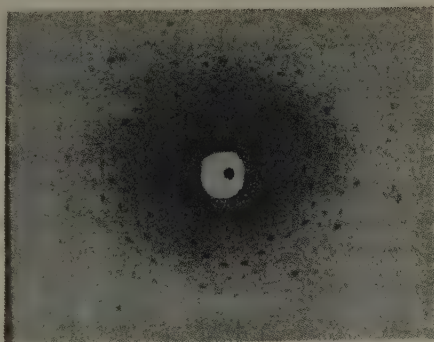


Fig. 1. Laue Photograph of  $Rb_2S_2O_6$ .  
Beam along  $c$  axis.



b) Dimensions of the Unit Cell.

Primitive translations of the unit cell were determined in the usual way from distances of layer lines above and below the equator in complete rotation photographs about the three orthohexagonal axes. Results for the constants of the unit cell are recorded in Table I.

Table I. Constants of the Unit Cell of  $Rb_2S_2O_6$ .

	$a_0(\text{\AA})$	$b_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$c/a$	$\sin(\alpha/2)$
This paper	10.02	17.39	6.35	0.6337	0.813 <sub>3</sub>
Huggins & Frank (2)	10.0	—	6.3	0.63	—
Hägg (3)	10.144	—	6.409	0.6318	—
Piccard (9)	—	—	—	0.6307	0.812

Since the orthohexagonal ( $b$ ) axis lies in the plane of the  $a$  axes (normal to the  $c$  axis) and at  $90^\circ$  and  $30^\circ$ , respectively, from adjacent  $a$  axes,  $b_0 = a_0 \sqrt{3} = 10.02 \sqrt{3} = 17.35 \text{ \AA}$ . This value is in good agreement with that (17.39  $\text{\AA}$ ) determined directly from a  $b$  axis rotation photograph.

From Table I it will be seen that the axial ratio ( $c/a$ ) agrees within  $\frac{1}{2}\%$  with that found by Piccard from a crystallographic study. It also agrees to within  $\frac{1}{4}\%$  with the value determined from gnomonic projection

nets constructed for Laue photographs obtained in the present investigation.

Finally, it may be mentioned that the values for the spacings of various planes observed in oscillation photographs showed the same order of agreement ( $\frac{1}{4}$  to  $\frac{1}{5}$  %) with corresponding spacings calculated directly from the data of this paper recorded in Table I.

#### c) Density, Number of Formula Units per Cell.

The density of rubidium dithionate was determined as 2.85<sub>5</sub> g./cc. at 20° C. by the Retgers suspension method. Care was taken to select small transparent crystals free from any visible cavity. It was observed that the solution (methylene iodide and benzene) had no apparent chemical effect on the crystals even after several months of contact. Although the crystals employed probably were twins, density being a scalar property is not affected thereby.

The present result for the density is in reasonably satisfactory agreement with values reported by Huggins and Frank (5) (3.00 g./cc.) and by Hägg (3) (2.84 g./cc.).

Taking the formula weight of  $Rb_2S_2O_6$  as 334.00 g. and assuming a hexagonal lattice, the number of formula units per cell is equal to 2.89, i. e., 3. This agrees with the figure found by Huggins and Frank (5) and by Hägg (3).

#### d) Bravais Lattice, Space Group.

Following a method described elsewhere (12), Laue photographs obtained with the X-ray beam along  $a$  (Figure 2) and  $b$  (Figure 3) axes, respectively, of a trigonal crystal of  $Rb_2S_2O_6$  showed immediately that the  $a$  axes are two-fold symmetry axes while the  $b$  axes appear to lie in planes of symmetry containing the  $c$  axis. The only space groups of the class  $D_3$  in which this condition is fulfilled are  $D_3^2$  and  $D_3^7$ . Of these, the former is based on the hexagonal Bravais lattice ( $\Gamma_h$ ) while the latter is based on the rhombohedral lattice ( $\Gamma_{rh}$ ).

Assuming a hexagonal lattice, the number of formula units of  $Rb_2S_2O_6$  per cell has been shown to be 3. This is possible in  $D_3^2$ . On the other hand, if the lattice really were rhombohedral, the number of formula units per cell should be  $2.89 (\frac{8}{3}) = 7.7$  (i. e., 8) which is not possible in  $D_3^7$ . Furthermore, an examination of the hexagonal indices, particularly those of complex character, of points on gnomonic projection nets showed at once that, for the great majority of planes represented, the expressions  $(2H + K + L)/3$ ,  $(K - H + L)/3$ ,  $(-2K - H + L)/3$ ,



where  $H$ ,  $K$ ,  $L$  are Bravais-Miller indices, are not integral. Hence the Bravais lattice must be  $\Gamma_h$  (hexagonal) and thus the space group must be  $D_3^2$ .

Confirmatory evidence was obtained from an examination of all possible space groups in the class  $D_3$  (13). Five-degree oscillation photographs resulted in the unequivocal identification of reflections from each of the first six orders of (0001). This fact immediately eliminates  $D_3^3$ ,  $D_3^4$ ,  $D_3^5$  and  $D_3^6$  from further consideration since these space groups are characterized by a thirding of  $\{000l\}$ . Furthermore, the observed spacings were those calculated on the basis of a hexagonal lattice and not  $\frac{3}{2}$  of these values as should be the case if the underlying lattice were rhombohedral.

Oscillation photographs also led to the identification of reflections from seven of the first eight orders (10 $\bar{1}$ 0) and from four of the first six orders of (11 $\bar{2}$ 0). The observed spacings for both series were those corresponding to  $\Gamma_h$  and not to  $\Gamma_{rh}$ . There is no doubt, therefore, that the Bravais lattice is  $\Gamma_h$ . This eliminates  $D_3^1$ . Of the two remaining space groups,  $D_3^1$  and  $D_3^2$ , it as been shown that the Laue diagrams obtained with the beam along lateral axes are compatible only with  $D_3^2$ . This space group is represented by  $C_{321}$  in the complete

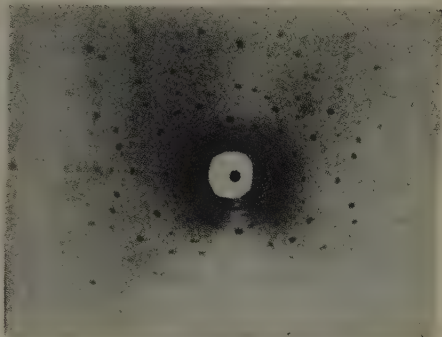


Fig. 2. Laue Photograph of  $Rb_2S_2O_6$ .  
Beam along  $a$  axis.

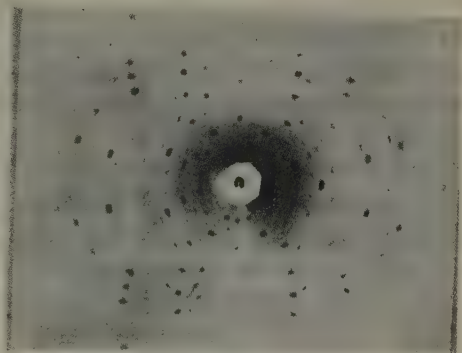


Fig. 3. Laue Photograph of  $Rb_2S_2O_6$ .  
Beam along  $b$  axis.



Hermann-Mauguin notation and alternatively by  $H_{312}$  (14, v. 1, p. 44).

This determination of the space group of  $Rb_2S_2O_6$  is independent of any assumption regarding the detailed internal structure of the crystal. It confirms in a somewhat more exhaustive manner the conclusions of Huggins and Frank (2) and of Hägg (3).

#### IV. Structure.

##### a) Special Positions.

The special positions for the space group  $D_3^2$  (hexagonal axes) as listed by Wyckoff (15) are as follows.

One equivalent position:

(a) 000.

(b) 0, 0,  $\frac{1}{2}$ .

Two equivalent positions:

(c) 00u; 00ū.

(d)  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , u;  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ , ū.

Three equivalent positions:

(e) uu0; 0ū0; ū00.

(f) u, u,  $\frac{1}{2}$ ; 0, ū,  $\frac{1}{2}$ ; ū, 0,  $\frac{1}{2}$ .

Six equivalent positions:

(g) xyz; y - x, z, z; y, x - y, z; yxz; z, y - x, z; x - y, y, z.

Since dithionates ionize in aqueous solution to give  $(S_2O_6)^{-}$  as the anion, it is probable that this ion retains its identity in the crystal in the same manner as do other compound anions, such as  $(SO_4)^{-}$ ,  $(CO_3)^{-}$ ,  $(NO_3)^{-}$ , etc. Furthermore, it is probable that the  $(S_2O_6)^{-}$  ion has the general form  $O_3-S-S-O_3$ , in which case its most probable position would place the two sulphur atoms on a triad axis with three oxygens associated with each sulphur in much the same way as three of the four oxygens in the tetrahedral  $(SO_4)^{-}$  ion. This view is supported by the results of a study by Pringsheim and Yost (16) of the Raman Effect in aqueous solutions of sodium dithionate.

The most logical positions for the six sulphur atoms in the unit cell, therefore, appear to be in pairs on the triad axes and are defined by the following sets of special positions.

(c) 00u''; 00ū''.

(d)  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , u''';  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ , ū'''.

(d)  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , u'''';  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ , ū''''.

The  $S-S$  distance in the dithionate ion, therefore, is equal to  $c_0(2u'') = c_0(u''' - u''')$ , so that

$$2u'' = u''' - u'''. \quad (1)$$

Due to the very restricted nature of the special positions (a) to (f), inclusive, it is obvious that no combination of these positions will now

place three oxygens adjacent to each sulphur and still retain an  $O_3-S-S-O_3$  unit. Hence the eighteen oxygen atoms in the cell must occupy three sets of (g) positions.

Largely from considerations of available space and of holding the structure together, the most probable positions for the six rubidium ions are (e) + (f). Positions (a), (b), (c), (d) may be discarded since the dithionate ions already have been placed on the verticals involved. The fact that reflections from odd orders of (0001) are of relatively weak intensity suggests that the comparatively heavy rubidium ions probably are equally divided between vertical parameters of 0 and  $\frac{1}{2}$  as in (e) + (f) and are not situated all in one plane as in 2 (e) or in 2 (f). A suggestion of Hägg (3) that they may be in (g) will be shown later to be incompatible with the observed intensity distribution of reflections from  $\{000l\}$  and from  $\{m0\bar{m}0\}$ .

The most probable special positions of the scattering centres in the cell of rubidium dithionate, therefore, are as follows.

6 Rb in

(e)  $uu0$ ;  $0\bar{u}0$ ;  $\bar{u}00$ .

(f)  $u'$ ,  $u'$ ,  $\frac{1}{2}$ ;  $0$ ,  $\bar{u}'$ ,  $\frac{1}{2}$ ;  $\bar{u}'$ ,  $0$ ,  $\frac{1}{2}$ .

18 O in

(g)  $xyz$ ;  $y-x, \bar{x}, z$ ;  $\bar{y}, x-y, z$ ;  $yx\bar{z}$ ;  $\bar{x}, y-x, \bar{z}$ ;  $x-y, \bar{y}, \bar{z}$ .

(g)  $x'y'z'$ ;  $y'-x', \bar{x}', z'$ ;  $\bar{y}', x'-y', z'$ ;

$y'x'\bar{z}'$ ;  $\bar{x}', y'-x', \bar{z}'$ ;  $x'-y', \bar{y}', \bar{z}'$ .

(g)  $x''y''z''$ ;  $y''-x'', \bar{x}'', z''$ ;  $\bar{y}'', x''-y'', z''$ ;

$y''x''\bar{z}''$ ;  $\bar{x}'', y''-x'', \bar{z}''$ ;  $x''-y'', \bar{y}'', \bar{z}''$ .

6 S in

(c)  $00u''$ ;  $00\bar{u}''$ .

(d)  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u'''$ ;  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}'''$ .

(d)  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u''''$ ;  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u}''''$ .

#### b) Atomic $F$ Curves.

In rubidium dithionate, rubidium certainly is present as the ion  $Rb^+$  so that the only uncertainty lies in the valence numbers to be assigned to S and to O in the dithionate ion  $(S_2O_6)^{2-}$ . The most probable values are those of  $S^{2+}$  and  $O^-$ , assuming rare gas configurations of the electrons for each of the atoms involved.

Scattering factors given by Pauling and Sherman (17), by the Internationale Tabellen (14, v. 2, p. 571) and calculated by the method of Fermi and Thomas (18) were examined. Assuming that the parameters of  $Rb_2S_2O_6$  probably are not very different from those of  $K_2S_2O_6$  the intensity of reflection for the first seven orders of (0001) was calculated for  $Rb_2S_2O_6$  on the basis of these three sets of scattering factors using the  $K_2S_2O_6$  parameters of Huggins and Frank (2, 5) and of Helwig (4), respectively. In no case was perfectly satisfactory agreement obtained with observed intensities, indicating incidentally that  $Rb_2S_2O_6$  and  $K_2S_2O_6$  probably do not have identical parameters. Best agreement was obtained with the  $K_2S_2O_6$  parameters of Huggins and Frank and with atomic  $F$  curves based on the data of Pauling and Sherman.

The following Table II shows the variation of atomic scattering power with  $(\sin \theta)/\lambda$  for different valence numbers of the atoms involved. Values are based on

data of Pauling and Sherman, those for  $S^{2+}$  and  $O^-$  having been obtained by interpolation.

Atomic  $F$  values for  $Rb^+$ ,  $S^{2+}$ ,  $O^-$  employed throughout this paper were obtained from curves plotted from the data of Table II.

Table II. Atomic  $F$  Values (Pauling & Sherman).

$(\sin \theta)/\lambda$ $\times 10^{-8}$	$Rb^+$	$O^0$	$O^-$	$O^{2-}$	$S^{0+}$	$S^{2+}$	$S^0$
0.0	36.00	8.00	9.00	10.00	10.00	14.00	16.00
0.1	32.64	7.36	8.25	9.15	9.88	12.7	14.1
0.2	27.44	5.82	6.44	7.07	9.47	10.4	10.8
0.3	24.22	4.14	4.49	4.84	8.86	8.95	8.96
0.4	22.19	2.90	3.06	3.22	8.09	8.11	8.16
0.5	19.71	2.19	2.25	2.32	7.22	7.4	7.52
0.6	16.89	1.80	1.81	1.83	6.31	6.55	6.67
0.7	14.22	1.63	1.62	1.61	5.44	5.65	5.73
0.8	12.15	1.54	1.52	1.51	4.64	4.76	4.80
0.9	10.47	1.49	1.47	1.46	3.92	3.98	4.00
1.0	9.34	1.44	1.43	1.42	3.34	3.35	3.36

It may be mentioned at this point that, since equipment for absolute intensity measurements was not available, the results of the present investigation are restricted by the qualitative nature of visually estimated relative intensities. Since comparison of intensities was made only between different orders of interference of the same planes and since  $CuK_\alpha$  radiation was employed exclusively for oscillation and rotation photographs, the number of cooperating planes of a given form and the radiation wave-length were constant for each series of reflections examined. Intensities, therefore, were calculated by means of the simple intensity formula

$$I \propto |F|^2(1 + \cos^2 2\theta)/(\sin 2\theta), \quad (10, \text{ p. 121}).$$

For comparison of relative intensities the logarithms of the calculated intensities were plotted, instead of the direct values, in order to obtain more readily comparable curves. This is a distinct convenience, particularly when curves are constructed involving variations in  $I$  between (say) 0.1 and 10,000 or more. The use of  $\log I$  values for comparison with visually estimated relative intensities is justified by the Bouguer-Fechner law, namely, that "sensation varies as the logarithm of the excitation" (20).

### c) Vertical Parameters.

Since the heights ( $\frac{1}{2}$  and 0) of the rubidium ions in the special positions (e) + (f) are fixed, the first part of the geometry of the structure is concerned with the vertical parameters of the atoms  $S^{2+}$  and  $O^-$  constituting the dithionate ions.

As a basis for calculation it may be assumed that each sulphur and its three adjacent oxygen atoms are in the same relative positions as in the sulphate ion (regular tetrahedron) and that the  $S-O$  distance is 1.50 Å (24, 27). The validity of these assumptions will be examined later. It follows then that the distance between



adjacent oxygen atoms is 2.45 Å and that the height ( $r$ ) of a sulphur atom above the plane of three oxygen atoms is 0.50 Å or 0.078<sub>7</sub> in terms of parameters (i. e., 0.50/ $c_0$ ).

Now, according to equation (1),  $2u'' = u''' - u''''$ , so that, if the  $S-S$  distance ( $2u''$ ) in the dithionate ion is known,  $u'''$  can be expressed in terms of  $u''''$ . Assuming that  $2u'' = 2.08$  Å as in the pyrite structure (22),  $u'' = 0.165$  in terms of  $c_0$ . This assumption will be justified later.

The distance, in terms of vertical parameters, between a sulphur atom and the nearest plane of oxygen atoms is

$$r = z - u'' = (1 - z') - u''' = u'''' - (1 - z'') = 0.078_7 \quad (2)$$

and  $z = u'' + 0.078_7 = 0.243_7$ .

From equations (1) and (2),  $u'''$ ,  $z'$  and  $z''$ , respectively, are related to  $u''''$  by the following expressions.

$$u''' = 0.330 + u'''' \quad (3)$$

$$z' = 0.591_3 - u'''' \quad (4)$$

$$z'' = 1.078_7 - u'''' \quad (5)$$

In order to fix  $u''''$  and as a test of the foregoing values for  $u''$  (0.165) and for  $z$  (0.243<sub>7</sub>), reflections from the basal planes were examined.

Obviously only vertical parameters are involved in the general structure factor for  $\{000l\}$  and, furthermore, with the comparatively heavy  $Rb^+$  ions at heights 0 and  $\frac{1}{2}$  even order reflections should be of stronger intensity than odd orders.

In Figure 4 are shown curves of  $\log I_{\{000l\}}$  vs.  $u''''$  for the different orders observed.

Since changing  $u''''$  into  $\bar{u}''''$  merely interchanges the  $x$  and  $y$  coordinates which are not involved in the general structure factor for  $\{000l\}$ , the range  $0 \leq u'''' \leq \frac{1}{2}$  in Figure 4 is equivalent to the range  $\frac{1}{2} \leq u'''' \leq 1$ . Furthermore, it will be

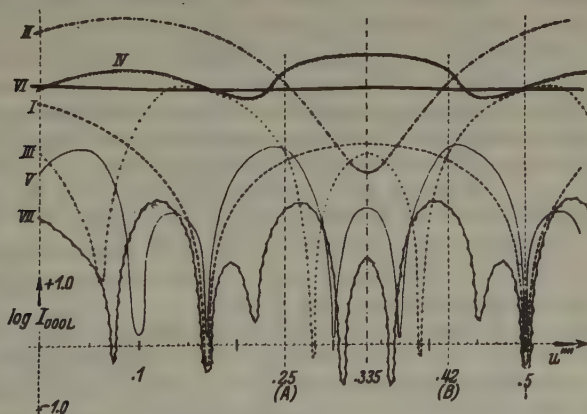


Fig. 4.  $\log I_{\{000l\}}$  vs.  $u''''$ ;  $r = 0.0787$ .

observed that the  $\log I_{\{000l\}}$  curves are symmetrical about  $u'''' = 0.335$ . Thus  $u''''$  must have some value  $u_A''''$  between 0 and 0.335 or the symmetrical value,  $u_B'''' = u_A'''' + 2(0.335 - u_A'')$ .

For no value of  $u''''$  either with the scattering factors of Pauling and Sherman (Table II) or with those of the Internationale Tabellen was it possible to obtain

values of  $\log I_{(000l)}$  in perfect agreement with the observed relative order of intensities. The most satisfactory results (Figure 4) were obtained with the atomic  $F$  curves of Pauling and Sherman.

The visually estimated relative order of intensities is as follows: (0004), v.s.; (0006), s.; (0005), m.; (0002), w.; (0001), v.w.; (0007), a., where the letters have their usual significance (s., strong; m., medium; w., weak; v., very; a., absent).

An examination of Figure 4 shows that the second order alone prevents perfect agreement with the relative order of observed intensities for any value of  $u'''$ . If the second order be neglected, possible values of  $u'''$  are limited to the relatively narrow range  $0.246 < u''' < 0.253$ . The best value of  $u'''$ , therefore, appears to be  $u_A''' = 0.25$  ( $u_B''' = 0.42$ ).

Taking  $u_A'''$  as 0.25 the effect of modifying the  $S-S$  distance in the dithionate ions and of flattening the  $SO_3$  pyramids was examined. It was found that any significant change in the  $S-S$  distance (2.08 Å) led to less satisfactory results than those shown in Figure 4. It may be concluded, therefore, that the  $S-S$  distance in the dithionate ion cannot be far from 2.08 Å ( $u'' = 0.165$ ).

On the other hand, decreasing the vertical distance ( $r$ ) of the sulphur atom from the plane of the three nearest oxygen atoms gave somewhat better results.

It has been pointed out previously that for  $r = 0.078$ , the calculated value of  $\log I_{(0002)}$  is too high. Decreasing  $r$ , although causing a slight increase in  $\log I_{(0002)}$ , results in an appreciable rise for  $\log I_{(0003)}$ , thus diminishing the difference between  $\log I$  for the second (w.) and third (w.) orders. Below  $r = 0.05$ , however,  $\log I_{(0002)}$  rises rapidly to meet  $\log I_{(0004)}$  at  $r = 0.03$ . Also, with decreasing values of  $r$ , the magnitude of  $\log I_{(0006)}$  decreases while  $\log I_{(0005)}$  increases. Values of  $\log I_{(0002)}$  should fall below  $\log I_{(0005)}$  and  $\log I_{(0004)}$  whereas in all cases they are higher. The effect of diminishing  $r$ , therefore, is to increase the magnitude of the discrepancy between the sixth (s.) and second (w.) orders and to decrease it between the fifth (m.) and second (w.). Finally, values of  $\log I_{(0007)}$  first fall and then rise with decreasing values of  $r$ . Since the seventh order was too weak to be observed, this fact in conjunction with the increase in  $\log I_{(0002)}$  limits the extent to which decreasing the value of  $r$  profitably may be considered. The best compromise between  $\log I_{(0004)}$  (calculated) and the relative order of intensities observed is obtained when  $r = 0.06$ . For this value  $\log I_{(000l)}$  vs.  $u'''$  curves are shown in Figure 5 where it will be seen that the most acceptable value of  $u'''$  is still  $u_A''' = 0.25$  ( $u_B''' = 0.42$ ).

It may be mentioned that increasing  $r$  above 0.078, does not improve the position of the second order which again rises. In addition,  $\log I_{(0005)}$  and  $\log I_{(0006)}$  are brought closer together until they meet at 0.10.

The foregoing results may be summarized by stating that, with assumptions of  $u'' = 0.165$ ,  $r = 0.078$ , the results of the eight sets of possible variations involving constant, increasing and decreasing values of  $u''$  and  $r$ , respectively, showed best agreement between observed and calculated intensities for the first seven orders of (0001) with  $u'' = 0.165$ ,  $r = 0.06$ ,  $u_A''' = 0.25$  ( $u_B''' = 0.42$ ).

Before leaving the vertical parameters it is of interest to examine the positions of the rubidium ions. Although special positions (e) + (f) appear to be the most probable, available interionic distances in the cell do not prohibit 2 (e), 2 (f) or (g), respectively.

In (e) + (f) the six rubidium ions are distributed equally between planes at heights 0 and  $\frac{1}{2}$ ; in 2(e) or 2(f) they would all be in one plane (0 or  $\frac{1}{2}$ ); in (g) they would

be in general positions, thus introducing another unknown vertical parameter ( $z_{Rb}$ ) and placing the rubidium ions in layers at heights  $z_{Rb}$  and  $\bar{z}_{Rb}$ .

In the last case the most logical position for the rubidium layer is equidistant from the planes of oxygen atoms at  $z'$  and  $z'' - 1$ , respectively. Making this assumption,  $z_{Rb} = 0.085$ .

Values of  $\log I_{\{000\}}$  for rubidium ions in 2(e), 2(f) and (g), respectively, are compared with those for (e) + (f) and with observed intensities in Table III. Two series for (g) are shown with  $z_{Rb}$  equal to 0.085 and 0.25, respectively.

Disregarding  $\log I_{\{000\}}$  as before, it is apparent that rubidium ions cannot be in 2(e), in 2(f) or in (g) when  $z_{Rb} = 0.085$ . The relatively weak odd orders suggest halving of the rubidium contributions which is effected in (g) when  $z_{Rb} = 0.25$ . The large increase in  $\log I_{\{000\}}$  resulting therefrom, however, indicates that such a value for  $z_{Rb}$  cannot be correct. Thus, the observed intensity distribution favours (e) + (f) as the most probable positions.

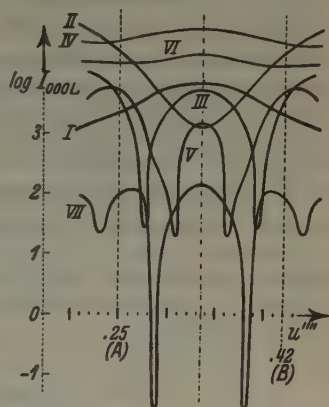


Fig. 5.  $\log I_{\{000\}}$  vs.  $u'''$ ;  $r = 0.06$ .

Table III.

{000l}	I (obs.)	(e) + (f)	2 (e)	2 (f)	(g)	
					$z_{Rb} = 0.085$	0.25
4	v. s.	4.49	4.49	4.49	3.96	4.49
6	s.	4.13	4.13	4.13	4.22	4.22
5	m.	3.68	4.72	3.92	3.73	3.68
2	w.	4.31	4.31	4.31	3.04	5.47
3	w.	3.50	4.51	4.94	3.61	3.50
1	v. w.	3.29	5.45	5.59	5.31	3.29
7	a.	1.93	4.13	4.26	4.11	1.93

The vertical parameters of the cell, therefore, may be summarized as follows.

$Rb$ : 0 and  $\frac{1}{2}$ .

$S$ :  $u'' = 0.165$ ;  $u''' = u_A''' = 0.25$ , or  $u_B''' = 0.42$ ;

$u''' = u_A''' = 2u'' + u_A''' = 0.58$ , or  $u_B''' = 2u'' + u_B''' = 0.75$ .

$O$ :  $z = u'' + r = 0.225$ ;  $z' = z_A' = 0.36$ , or  $z_B' = 0.19$ ;

$z'' = z_A'' = 0.81$ , or  $z_B'' = 0.64$ .

A choice between the  $A$  and  $B$  alternative values will be made later.

#### d) Lateral Parameters.

The value of  $r$  having been established as  $0.06c_0 = 0.381 \text{ \AA}$ , and assuming the same  $S-O$  distance ( $1.50 \text{ \AA}$ ), the distance between two

adjacent oxygen atoms of the same  $SO_3$  group becomes 2.51 Å (i. e., 0.25 in terms of  $c_0$ ).

The symmetry elements of the space group  $D_3^2$  permit any orientation of the dithionate ion at *B* in Figure 6 about a vertical axis (normal to the figure) or any positions of its two constituent  $SO_3$  groups relative to each other about this axis. The relative positions of the  $SO_3$  groups of the dithionate ion at *C* automatically follow any change in those at *B* by virtue of the symmetry involved. Possible variations of the dithionate ions (*A*) at the corners of the cell from what will be referred to hereafter as the "close-packed" arrangement (shown in Figure 6), however, are limited to equal left- and right-handed turns of the upper and lower  $SO_3$  groups, respectively, or vice versa.

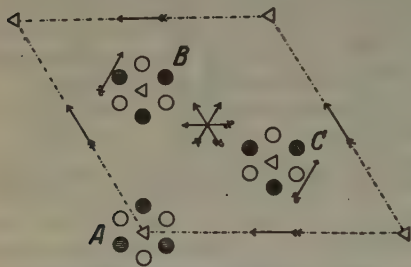


Fig. 6. Symmetry Elements of  $D_3^2$ .  
"Close-packed" dithionate ions.

mediately become (in terms of  $a_0$ )  $y = 0.083_3$ ,  $x = 2y = 0.166_6$ . Of the four lateral parameters ( $x'$ ,  $y'$ ,  $x''$ ,  $y''$ ) of the oxygen atoms of the dithionate ion (*B*) within the cell, any three are fixed if the fourth is known. By graphical methods these four parameters were determined for all possible orientations about the vertical axis. Due to the fact that this is a triad axis, it was necessary only to consider an angular range of  $120^\circ$ . Graphical treatment not only was easier and less time-consuming than individual calculations but also enabled the effect on  $x'$ ,  $y'$ ,  $x''$ ,  $y''$  of modifying the radius of the rings of three oxygen atoms (and thence the  $S-O$  distance) to be determined with a minimum of labour.

The two lateral parameters ( $u$ ,  $u'$ ) defining the positions of the rubidium ions may have any value from 0 to 1 insofar as the symmetry elements of the cell are concerned and, furthermore, they are entirely independent of each other. The relatively high atomic number of rubidium, however, makes the contribution of the rubidium ions to the general structure factor for  $\{m0\bar{m}0\}$  of major importance so that reflections from this form were employed for the determination of  $u$  and  $u'$ .

The contribution of the oxygen atoms to the structure factor for  $\{m0\bar{m}0\}$  is relatively small and is a minimum, at least insofar as the second, fourth, fifth, seventh and eighth orders are concerned, when  $x'' = 0.75$  ( $y'' = 0.251$ ,  $x' = 0.83_2$ ,



$y' = 0.416_6$ ). For this value of  $x''$ , the structure factor contributions from the oxygen atoms for the orders named lie between  $-0.10$  and  $0.11$  while the total structure factor ( $F$ ) has values between  $12.21$  and  $49.31$ . For the third and sixth orders the oxygen contributions are  $-41.83$  and  $-22.8$ , respectively, in total values of  $169.1$  and  $89.8$ , respectively. This is of no importance, however, since the contribution of the sulphur atoms, which is zero for all values of  $m$  not integral multiples of  $3$ , raises the calculated values of  $\log I$  for the third and sixth orders above the values for the other orders under almost all conditions. The first order cannot be discussed since its calculated position on the photographic films came within the area shielded with lead to prevent impingement of the undiffracted beam on the film during exposure.

Taking the values for  $u$  and  $u'$  proposed by Huggins and Frank ( $0.375, 0.69$ ) and by Helwig ( $0.39, 0.69$ ) for the potassium ions in potassium dithionate as a guide, the following Table IV shows the values of  $\log I$  calculated for various combinations of  $u$  and  $u'$  over the ranges  $0.36$  to  $0.39$  for  $u$  and  $0.69$  to  $0.715$  for  $u'$ , assuming  $x'' = 0.75$  so as to remove the influence of the oxygen atoms as completely as possible.

Table IV.

		log $I$ (calculated)						
{ $m0\bar{m}0$ }	$I$ $m$	$u = 0.36$	$0.375$	$0.375$	$0.375$	$0.375$	$0.375$	$0.375$
		(obs.) $u' = 0.712$	$0.69$	$0.70$	$0.705$	$0.71$	$0.712$	$0.715$
3	v. s.	5.18	4.10	4.99	4.97	4.95	4.94	4.93
6	s.	4.25	3.35	4.03	3.94	3.84	3.80	3.73
8	m.	3.52	3.24	3.39	3.50	3.63	3.68	3.77
4	w.	3.44	1.41	2.79	3.07	3.27	3.33	3.42
7	w.	3.33	3.11	3.41	3.49	3.54	3.55	3.55
5	v. w.	2.78	3.25	3.31	3.30	3.25	3.23	3.17
2	a.	0.09	3.20	2.90	2.73	2.52	2.43	2.27

		log $I$ (calculated)					
{ $m0\bar{m}0$ }	$I$ $m$	$u = 0.375$	$0.38$	$0.38$	$0.38$	$0.39$	$0.39$
		(obs.) $u' = 0.72$	$0.69$	$0.695$	$0.70$	$0.69$	$0.712$
3	v. s.	4.90	4.99	4.98	4.77	5.07	5.09
6	s.	3.61	4.09	4.02	3.94	4.38	3.77
8	m.	3.86	3.21	3.27	3.36	2.97	3.52
4	w.	3.54	1.51	2.39	2.81	2.06	3.45
7	w.	3.53	3.28	3.43	3.54	3.59	3.87
5	v. w.	3.04	3.48	3.45	3.43	3.62	3.68
2	a.	2.02	3.39	3.27	3.15	3.67	3.30

A careful examination of Table IV shows that, of the combinations listed, the only ones for which the relative order of values of  $\log I$  (calculated) is in agreement with the relative order of observed intensities are  $0.36, 0.712$ ;  $0.375, 0.712$ ;  $0.375, 0.71$ , of which the last may be discarded on the grounds that it leads to calculated values for the fourth and fifth orders that are too nearly identical. Neither the potassium parameters of Huggins and Frank ( $0.375, 0.69$ ) nor those of Helwig ( $0.39, 0.69$ ) give satisfactory results.

It is of interest to see if any progress can be made on the basis of interionic distances. From several sources (23, pp. 419, 424, 428), the radius of the ionic domain of  $Rb^+$  appears to be greater than that of  $K^+$  by approximately 0.15 Å. The minimum potassium-to-oxygen distance is about 2.71 Å (24, 25, 26, 27). Consequently, a value of 2.86 Å appears to be a reasonable assumption for a minimum distance between rubidium and oxygen. In confirmation thereof, Ogg (28) finds 2.89 Å in  $Rb_2SO_4$  and 2.88 Å as the sum of atomic radii based on data of Pauling.

Hence, assuming a rubidium-to-oxygen distance of 2.86 Å between rubidium ions and the nearest oxygen atoms of the dithionate ions at the corners of the cell, values of  $u$  and  $u'$  for all possible positions of these oxygen atoms may be calculated since  $z$  is known. Assuming close-packing of the dithionate ions within the cell and  $x'' = 0.75$ , values of  $\log I_{(m0\bar{m}0)}$  were determined for six representative combinations of  $x$ ,  $y$ ,  $u$  and  $u'$ . In no case was satisfactory agreement obtained between the relative order of calculated ( $\log I$ ) and observed intensities. The least objectionable of the  $u$ ,  $u'$  combinations was  $u = 0.360$ ,  $u' = 0.658$  ( $x = 0.167$ ,  $y = 0.081$ ). The shape of the  $\log I$  curves for different values of  $x''$  over the maximum range disposed of the possibility that more acceptable agreement might be obtained for some value of  $x''$  other than 0.75. Furthermore, it can be shown geometrically that it is not possible to maintain a minimum rubidium-to-oxygen distance of 2.86 Å between a rubidium ion at  $u' = 0.658$  and any two of the oxygens at heights  $z'$  and  $z''$ , respectively, of a close-packed dithionate ion within the cell for any orientation of this ion about a vertical axis, regardless of whether  $z'_A$ ,  $z''_A$  or  $z'_B$ ,  $z''_B$  are considered.

However, if the assumption of close-packing of the dithionate ions within the cell be abandoned, a distance of 2.86 Å can be maintained if  $x'$  has a value of about 0.67 and  $x''$  lies between 0.57 and 0.768. Curves of  $\log I_{(m0\bar{m}0)}$  for  $x' = 0.67$ ,  $x = 0.167$ ,  $y = 0.081$ ,  $u = 0.360$ ,  $u' = 0.658$  plotted for values of  $x''$  between 0.57 and 0.768 show fair agreement with observed relative intensities for  $x'' = 0.75$  except that the fourth order definitely is too low. It appears to be impossible, therefore, to maintain a minimum rubidium-to-oxygen distance as high as 2.86 Å.

Returning, therefore, to the original assumption of close-packing in all dithionate ions and  $x'' = 0.75$ , it has been shown that reasonably good agreement between the relative order of calculated values of  $\log I$  and that of observed intensities is obtained when  $u = 0.36$ ,  $u' = 0.712$  and when  $u = 0.375$ ,  $u' = 0.712$ .

Leaving out of consideration the dithionate ions ( $B$  and  $C$ , Fig. 6) within the cell, the distances between the rubidium ions at  $(\bar{u}00)$  and  $(0\bar{u}', \frac{1}{2})$ , respectively, to the nearest oxygen of the dithionate ion ( $A$ , Fig. 6) at the corner of the cell are 2.85 Å and 2.51 Å in the first case and 2.98 Å and 2.51 Å in the second. The smaller distances (2.51 Å) certainly are not admissible. In each case, however, the oxygen atoms may be turned counterclockwise about the vertical triad axes until the distances between the rubidium ions at  $(\bar{u}00)$  and  $(0\bar{u}', \frac{1}{2})$ , respectively, and the nearest oxygen are equal. For  $u = 0.36$ ,  $u' = 0.712$ , the distance is 2.69 Å while for  $u = 0.375$ ,  $u' = 0.712$ , it is 2.77 Å. Although both of these values are less than that expected (namely, about 2.86 Å), the second (for  $u = 0.375$ ,  $u' = 0.712$ ) is more acceptable than the first. The values of  $x$  and  $y$ , defining the lateral positions of the oxygen atoms of the dithionate ions at the corners of the cell when the distances between the rubidium ions ( $uu0$ ;  $u'$ ,  $u'$ ,  $\frac{1}{2}$ ) and the nearest of these oxygen atoms are equal to each other and to 2.77 Å, are  $x = 0.160_3$ ,  $y = 0.120_4$ .

Values of  $\log I_{(m0\bar{m}0)}$  calculated on the basis of close-packing for the dithionate

ion within the cell,  $x'' = 0.75$ ,  $u = 0.375$ ,  $u' = 0.712$ ,  $x = 0.160_3$ ,  $y = 0.120_4$ , however, are not satisfactory; values for the seventh and second orders are too high. Moreover, the distance from the rubidium ion at  $(\bar{x}00)$  and the nearest oxygen of a dithionate ion within the cell is only 2.49 Å when  $u = 0.375$  (2.50 Å when  $u = 0.36$ ). It appears, therefore, that close-packing of the dithionate ions within the cell also must be abandoned.

Taking  $u = 0.375$ ,  $u' = 0.712$  and thus fixing a minimum rubidium-to-oxygen distance of 2.77 Å, it is possible to establish geometrically permissible and prohibited ranges for values of  $x'$  and  $x''$  defining the positions of the oxygen atoms of the dithionate ions within the cell. Due to the triad axis through each dithionate ion three equivalent ranges occur for  $x'$ ,  $y'$  and for  $x''$ ,  $y''$  but in determining these parameters only one range of  $x'$ ,  $y'$  and of  $x''$ ,  $y''$ , of course, need be considered.

Of the three pairs of equivalent ranges the following was selected for examination:  $x'_A(x'_B) = 0.506$ ,  $y'_A(y'_B) = 0.292$ , to  $x'_A(x'_B) = 0.580$ ,  $y'_A(y'_B) = 0.412$ ;  $x''_A(x''_B) = 0.506$ ,  $y''_A(y''_B) = 0.219$ , to  $x''_A(x''_B) = 0.528$ ,  $y''_A(y''_B) = 0.186$ .

The values of  $\log I_{\{m0\bar{m}0\}}$  calculated for different combinations of values within these ranges and for  $x = 0.160_3$ ,  $y = 0.120_4$  are given in Table V.

Table V.

$\{m0\bar{m}0\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calculated)					
		$x'_A(x'_B) = 0.506$	0.510	0.506	0.524	0.524	0.524
		$y'_A(y'_B) = 0.292$	0.303	0.292	0.337	0.337	0.337
		$x''_A(x''_B) = 0.506$	0.516	0.528	0.510	0.516	0.524
		$y''_A(y''_B) = 0.219$	0.201	0.186	0.211	0.201	0.191
3	v. s.	4.96	4.95	4.97	4.97	4.97	4.97
6	s.	4.18	4.30	4.28	4.31	4.35	4.37
8	m.	3.76	3.59	3.66	3.62	3.56	3.55
4	w.	4.06	3.78	3.64	3.62	3.43	3.17
7	w.	3.47	3.41	3.41	3.40	3.37	3.35
5	v. w.	3.60	2.84	3.08	3.02	3.11	3.24
2	a.	2.77	1.76	0.49	0.27	1.90	2.58

$\{m0\bar{m}0\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calculated)					
		$x'_A(x'_B) = 0.546$	0.546	0.546	0.555	0.555	0.555
		$y'_A(y'_B) = 0.372$	0.372	0.372	0.386	0.386	0.386
		$x''_A(x''_B) = 0.506$	0.516	0.528	0.506	0.516	0.528
		$y''_A(y''_B) = 0.219$	0.201	0.186	0.219	0.201	0.186
3	v. s.	4.96	4.97	4.97	4.96	4.96	4.96
6	s.	4.19	4.28	4.29	4.14	4.23	4.25
8	m.	3.71	3.60	3.61	3.70	3.58	3.59
4	w.	3.42	2.98	2.08	3.33	2.83	1.51
7	w.	3.55	3.51	3.50	3.63	3.60	3.59
5	v. w.	3.38	3.45	3.60	3.47	3.54	3.67
2	a.	2.26	2.80	3.16	2.55	2.96	3.28

Table V. (Continuation.)

{m0m̄0}	I m (obs.)	log I (calculated)					
		$x'_A(x''_B) = 0.570$	0.570	0.570	0.580	0.580	0.580
		$y'_A(y''_B) = 0.404$	0.404	0.404	0.412	0.412	0.412
		$x''_A(x'_B) = 0.506$	0.516	0.528	0.506	0.516	0.528
		$y''_A(y'_B) = 0.249$	0.201	0.186	0.219	0.201	0.186
3	v. s.	4.93	5.05	4.96	4.96	4.96	4.96
6	s.	4.08	4.13	4.19	4.07	4.17	4.18
8	m.	3.66	3.69	3.55	3.65	3.52	3.53
4	w.	3.25	2.88	0.34	3.23	2.64	1.62
7	w.	3.73	3.69	3.69	3.74	3.71	3.70
5	v. w.	4.02	3.62	3.74	3.60	2.79	3.08
2	a.	2.74	1.96	3.37	2.70	3.06	3.35

A careful examination of Table V shows that, of the combinations listed, only the following give relative orders of log  $I$  values in agreement with those of observed intensities:

$$x'_A(x''_B) = 0.506, y'_A(y''_B) = 0.292, x''_A(x'_B) = 0.528, y''_A(y'_B) = 0.186;$$

$$x'_A(x''_B) = 0.524, y'_A(y''_B) = 0.337, x''_A(x'_B) = 0.516, y''_A(y'_B) = 0.201;$$

$$x'_A(x''_B) = 0.546, y'_A(y''_B) = 0.372, x''_A(x'_B) = 0.506, y''_A(y'_B) = 0.249.$$

Of these, the first may be discarded since the value of log  $I$  for the fourth order is almost equal to that for the eighth order. In the case of the third, the log  $I$  value for the fifth order is not very much lower than that of the fourth.

It will be noted in Table V that, when  $x'_A(x''_B) = 0.524$ ,  $x'_A(y''_B) = 0.337$ , decreasing or increasing the values of  $x''_A(x'_B)$ ,  $y''_A(y'_B)$  leads to unacceptable relative values of log  $I$ .

In the following Table VI are recorded the results of a series of calculations with values of  $x'_A(x''_B)$  in the neighbourhood of 0.524 and 0.546 and with values of  $x''_A(x'_B)$  between 0.506 and 0.516.

The only other sets of values that appear to be as satisfactory as  $x'_A(x''_B) = 0.524$ ,  $y'_A(y''_B) = 0.337$ ,  $x''_A(x'_B) = 0.516$ ,  $y''_A(y'_B) = 0.201$  are the closely related pair,  $x'_A(x''_B) = 0.538$ ,  $y'_A(y''_B) = 0.361$ ,  $x''_A(x'_B) = 0.506$ ,  $y''_A(y'_B) = 0.219$  and  $x'_A(x''_B) = 0.538$ ,  $y'_A(y''_B) = 0.361$ ,  $x''_A(x'_B) = 0.510$ ,  $y''_A(y'_B) = 0.211$ , of which the first shows better agreement between the log  $I$  values for the fourth and seventh orders and yields a lower and hence more acceptable value of log  $I$  for the second order.

From the data of Tables V and VI, therefore, it may be concluded that values of  $x'$ ,  $y'$ ,  $x''$ ,  $y''$  probably are close to one of the sets

$$x'_A(x''_B) = 0.524, y'_A(y''_B) = 0.337, x''_A(x'_B) = 0.516, y''_A(y'_B) = 0.201, \text{ or}$$

$$x'_A(x''_B) = 0.538, y'_A(y''_B) = 0.361, x''_A(x'_B) = 0.506, y''_A(y'_B) = 0.219.$$

It is now of interest to see if any distinction can be made between these two sets on the basis of the relative order of log  $I$  values and of observed intensities of diffraction effects from other forms. As a matter of record, calculations also will be shown for  $x'_A(x''_B) = 0.546$ ,  $y'_A(y''_B) = 0.372$ ,  $x''_A(x'_B) = 0.506$ ,  $y''_A(y'_B) = 0.219$ , because, although it has been noted that log  $I$  values for {m0m̄0} are not highly



Table VI.

$\{m0\bar{m}0\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calculated)					
		$x'_A(x''_B) = 0.524$	0.538	0.538	0.538	0.535	0.530
		$y'_A(y''_B) = 0.337$	0.361	0.361	0.361	0.356	0.347
		$x''_A(x'_B) = 0.516$	0.516	0.510	0.506	0.506	0.506
		$y''_A(y'_B) = 0.204$	0.204	0.211	0.219	0.219	0.219
3	v. s.	4.97	4.97	4.97	4.98	4.97	4.97
6	s.	4.35	4.31	4.27	4.23	4.24	4.26
8	m.	3.56	3.60	3.65	3.72	3.71	3.69
4	w.	3.43	3.43	3.39	3.51	3.56	3.64
7	w.	3.37	3.44	3.47	3.48	3.51	3.43
5	v. w.	3.41	3.35	3.29	3.27	3.84	3.79
2	a.	1.90	2.62	2.23	1.88	1.63	0.32
$\{m0\bar{m}0\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calculated)					
		$x'_A(x''_B) = 0.546$	0.546	0.552			
		$y'_A(y''_B) = 0.372$	0.372	0.381			
		$x''_A(x'_B) = 0.510$	0.506	0.506			
		$y''_A(y'_B) = 0.211$	0.219	0.219			
3	v. s.	4.97	4.96	4.96			
6	s.	4.23	4.19	4.16			
8	m.	3.65	3.71	3.71			
4	w.	3.28	3.42	3.36			
7	w.	3.54	3.55	3.60			
5	v. w.	3.40	3.38	3.45			
2	a.	2.48	2.26	2.46			

satisfactory for this set, it will be shown later that it denotes an orientation of oxygen atoms more nearly comparable with that of Huggins and Frank for  $K_2S_2O_6$  than does either of the other sets under examination.

It will be shown later that for the three sets of values of  $x'$ ,  $y'$ ,  $x''$ ,  $y''$ , acceptable results for  $\log I_{\{m0mn\}}$  are not obtained when  $z' = z'_B$  and  $z'' = z''_B$ . In the following Table VII, values of  $\log I_{\{m0mn\}}$ , calculated for the combinations of  $x'_A$ ,  $y'_A$ ,  $x''_A$ ,  $y''_A$  shown, are compared with observed intensities.

Table VII.

$\{m0\bar{m}m\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calculated)		
		$x'_A = 0.524$	0.538	0.546
		$y'_A = 0.337$	0.361	0.372
		$x''_A = 0.516$	0.506	0.506
		$y''_A = 0.204$	0.219	0.219
1	s.(-)	3.80	3.78	3.78
2	m.	3.27	3.33	3.35
5	m.	3.38	3.42	3.42
3	v. w.	3.01	3.11	3.06
4	a.	2.49	2.25	2.48

Satisfactory values for  $\log I$  are obtained in each of the three cases. On the basis of the data presented in Table VII, the highest value (0.546) of  $x'_A$  may be considered as slightly better than the other two since the difference between the second (m.) and fifth (m.) orders is less and that between the second (m.) and third (v.w.) and between the third (v.w.) and fourth (a.) is greater than for either of the other combinations.

Reflections from  $\{m0\bar{m}m\}$ , therefore, appear to favour values of  $x'_A$ ,  $x''_A$  close to 0.546, 0.506, respectively, whereas those from  $\{m0\bar{m}0\}$  indicate values in the neighbourhood of 0.538, 0.506, respectively, or 0.524, 0.516, respectively. It is of interest, therefore, to consider the relative intensity of reflections from  $\{mm\bar{2}\bar{m}0\}$  and from  $\{mm\bar{2}\bar{m}m\}$ .

Values of  $\log I$  for the first six orders of  $\{mm\bar{2}\bar{m}0\}$  for the values of  $x'$ ,  $y'$ ,  $x''$ ,  $y''$  under discussion are compared with observed intensities in Table VIII, where B.&W. indicates the evaluation of the relative intensities in the present investigation, H. records the observations of Hägg (3) and H. & F. those of Huggins and Frank (2).

Table VIII.

$\{mm\bar{2}\bar{m}0\}$ $m$	B. & W.	$I$ (obs.) H.	H. & F.	$\log I$ (calculated)		
				$x'_A = 0.524$	0.538	0.546
				$y'_A = 0.337$	0.361	0.372
				$x''_A = 0.516$	0.506	0.506
				$y''_A = 0.201$	0.219	0.219
1	m.	w. (—)	a.	3.92	3.93	3.92
2	a.	w. (—)	a. (v. w.)	3.87	4.25	3.82
3	w.	m.	m. s. (m.)	4.22	4.33	4.35
4	a.	v. w.	a.	3.29	3.58	3.63
5	w.	—	—	3.45	3.56	3.53
6	s. (—)	—	—	4.10	4.07	4.11

It will be seen that the observations of Hägg are in general agreement with those of Huggins and Frank regarding the relative intensities of the first four orders (the only ones examined by Hägg and by Huggins and Frank) whereas the present investigation raises the intensity of the first order to "medium" and reduces the third to "weak". Due to the shape of the crystal and to its positions relative to the incident beam for reflections from  $\{mm\bar{2}\bar{m}0\}$  each diffraction spot on the present films appears as three very small dots instead of as a single spot. In consequence, it was exceptionally difficult to estimate the relative intensities. In this particular case, therefore, it is probable that the mutually supporting data of Hägg and of Huggins and Frank are more reliable than those of the present investigation. With this assumption, the best agreement between calculated values of  $\log I$  in Table VIII and observed intensities occurs for  $x'_A(x'_B) = 0.546$ ,  $x''_A(x'_B) = 0.506$  and for  $x'_A(x'_B) = 0.524$ ,  $x''_A(x'_B) = 0.516$ .

It should be mentioned that Hägg's estimation of (33 $\bar{5}$ 0) includes (50 $\bar{5}$ 1) and that of (44 $\bar{8}$ 0) includes (10 $\bar{1}$ 5) since the intensities of powder lines are involved. The effect of (10 $\bar{1}$ 5) on the estimation for (44 $\bar{8}$ 0) is of no consequence as is evident from a comparison of the observed intensities (v.w. or a.) for the diffraction effect from this plane in Table VIII. Furthermore, for  $x'_A = 0.538$ ,  $F^2_{(33\bar{5}0)} = 13\ 130$  and

$F_{(5051)}^2 = 8\ 815$ ;  $P_{(3360)} = 1.620$  and  $P_{(5051)} = 1.634$  (mean, 1.627). Hence  $\log P|F|^2 = \log P + \log [F_{(5051)}^2 + F_{(3360)}^2] = 0.2113 + 4.3413 = 4.55$  as compared with 4.33 for (3360) alone. Thus, the superimposition of (5051) on (3360) does not raise  $\log I$  for the latter to a value that invalidates the agreement between the observations of Hagg and of Huggins and Frank shown in Table VIII.

The only available observations for  $\{mm2\bar{m}m\}$  are due to Hagg and comprise only the first three orders. Calculated values of  $\log I_{\{mm2\bar{m}m\}}$  are compared with Hagg's observed intensities in Table IX.

Table IX.

$\{mm2\bar{m}m\}$ $m$	$I$ (obs.) Hagg	$\log I$ (calculated)		
		$x'_A = 0.524$	0.538	0.546
		$y'_A = 0.337$	0.361	0.372
		$x''_A = 0.516$	0.506	0.506
		$y''_A = 0.201$	0.219	0.219
1	s.	4.98	4.99	5.00
2	v. w.	3.71	3.76	3.76
3	v. w.	2.73	2.57	2.45

For this series,  $x'_A = 0.524$ ,  $x''_A = 0.516$  is to be preferred due to the slightly lower  $\log I$  value for the second order and to the fact that for this combination the difference between the  $\log I$  values for the second and third orders is less than in either of the other cases.

From the data of Tables V, VI, VII, VIII and IX, however, it is impossible to make very sharp distinctions among the three sets of values for  $x'_A$ ,  $y'_A$ ,  $x''_A$ ,  $y''_A$ . The available evidence appears to indicate  $x'_A = 0.524$ ,  $x''_A = 0.516$  or  $x'_A = 0.538$ ,  $x''_A = 0.506$  rather than  $x'_A = 0.546$ ,  $x''_A = 0.506$ .

The coordinations of the point equidistant from  $x'_A = 0.524$ ,  $y'_A = 0.337$  and  $x'_A = 0.538$ ,  $y'_A = 0.361$  are  $x'_A = 0.532$ ,  $y'_A = 0.349$ . The coordinates of the point equidistant from  $x''_A = 0.516$ ,  $y''_A = 0.201$  and  $x''_A = 0.506$ ,  $y''_A = 0.219$  are  $x''_A = 0.509$ ,  $y''_A = 0.209$ .

For these positions  $\log I$  values are very satisfactory as shown in Table X.

Table X.  $x'_A = 0.532$ ,  $y'_A = 0.349$ ;  $x''_A = 0.509$ ,  $y''_A = 0.209$ .

$\{m0\bar{m}0\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calc.)	$\{m0\bar{m}m\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calc.)	$\{mm2\bar{m}0\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calc.)	$\{mm2\bar{m}m\}$ $m$	$I$ (obs.)	$\log I$ (calc.)
3	v. s.	4.98	1	s. (—)	3.81	1	w. (—)	3.93	1	s.	4.99
6	s.	4.30	2	m.	3.33	2	w. (—)	3.86	2	v. w.	3.73
8	m.	3.63	5	m.	3.39	3	m.	4.27	3	v. w.	2.79
4	w.	3.49	3	v. w.	3.00	4	v. w.	3.43			
7	w.	3.42	4	s.	2.28	5	? w.	3.52			
5	v. w.	3.18				6	? s. (—)	4.06			
2	s.	1.74									

It may be concluded, therefore, that the lateral parameters of the oxygen atoms of the dithionate ions within the cell have the approximate values  $x'_A = 0.53_2$ ,  $y'_A = 0.34_9$ ,  $x''_A = 0.50_9$ ,  $y''_A = 0.20_9$ .

e) Distinction between  $u_A''''$  and  $u_B''''$ .

As previously mentioned, a consideration of reflections from  $\{000l\}$  leads to ambiguity in the determination of  $u''''$  (and hence of  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ,  $x''$ ,  $y''$ ,  $z''$ ) due to the fact that curves of  $\log I$  vs.  $u''''$  are symmetrical about a value of  $u'''' = 0.335$ . It has been shown that  $u''''$  probably has a value close to  $u_A'''' = 0.25$  or  $u_B'''' = 0.42$ .

A distinction between  $u_A''''$  and  $u_B''''$ , however, may be made on the basis of reflections from  $\{m0\bar{m}m\}$ .

Reasonably satisfactory values of  $\log I_{\{m0\bar{m}m\}}$  have been obtained (see Tables VII and X) for certain combinations of  $x'_A$ ,  $y'_A$ ,  $x''_A$ ,  $y''_A$ , when  $u_A'''' = 0.25$ ,  $z'_A = 0.36$ ,  $z''_A = 0.81$ . In Table XI are presented corresponding values of  $\log I$  calculated for the alternative values of  $u_B'''' (= 0.42)$ ,  $z'_B (= 0.19)$ ,  $z''_B (= 0.64)$ ,  $x'_B$ ,  $y'_B$ ,  $x''_B$ ,  $y''_B$ .

Table XI.

$\{m0\bar{m}m\}$ $m$	$l$ (obs.)	$\log I$ (calculated)			
		$x''_B = 0.524$	0.532	0.538	0.546
		$y''_B = 0.337$	0.349	0.361	0.372
		$x'_B = 0.516$	0.509	0.506	0.506
		$y'_B = 0.201$	0.209	0.219	0.219
1	s. ( )	3.98	3.96	3.96	3.96
2	m.	1.41	1.71	1.09	1.24
5	m.	3.36	3.33	3.33	3.36
3	v. w.	2.52	2.79	2.95	3.01
4	a.	2.82	2.64	2.67	2.78

The calculated values of  $\log I$  for the second order alone are sufficient to eliminate  $u_B''''$ ,  $z'_B$ ,  $z''_B$ . It follows, therefore, that  $u'''' = u_A'''' = 0.25$ ;  $z' = z'_A = 0.36$ ;  $z'' = z''_A = 0.81$ .

## f) Summary of Rubidium Dithionate Parameters.

For convenience, the preceding data on the vertical and lateral parameters of  $Rb_2S_2O_6$  are summarized in Table XII. To facilitate comparison with the corresponding values for  $K_2S_2O_6$ , the data of Huggins and Frank and of Helwig (revised by interchanging the  $x$  and  $y$  coordinates as suggested by Wyckoff (29)) also are shown.

In Table XII it will be observed that the present data for  $Rb_2S_2O_6$  are relatively close to those of Huggins and Frank for  $K_2S_2O_6$  except for  $x' = 0.53_2$ ,  $y' = 0.34_9$  (this paper),  $x' = 0.615$ ,  $y' = 0.17$  (Huggins and Frank). This discrepancy is not as large as it appears in Table XII, however, because the three-fold nature of the axis through the dithionate



Table XII.

Atom	Special Positions	$Rb_2S_2O_6$ (This Paper)	$K_2S_2O_6$	
			Huggins & Frank	Helwig (revised)
<i>S</i>	(c)	0, 0, .165	0, 0, .16	0, 0, .16
<i>S</i>	(d)	$\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , .25	$\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , .27	$\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , .27
<i>S</i>	(d)	$\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , .58	$\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , .59	$\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , .59
<i>Rb(K)</i>	(e)	.375, .375, 0	.375, .375, 0	.39, .39, 0
<i>Rb(K)</i>	(f)	.712, .712, $\frac{1}{2}$	.690, .690, $\frac{1}{2}$	.69, .69, $\frac{1}{2}$
<i>O</i>	(g)	.160, .120, .225	.165, .11, .23	.09, .18, .22
<i>O</i>	(g)	.53 <sub>2</sub> , .34 <sub>2</sub> , .36	.615, .17, .34	.48, .24, .35
<i>O</i>	(g)	.50 <sub>2</sub> , .20 <sub>2</sub> , .81	.505, .21, .80	.58, .42, .79

ion places an equivalent oxygen atom in the position  $x' = 0.65_2$ ,  $y' = 0.18_3$ . Thus, for detailed comparison with the data of Huggins and Frank, the oxygen atom coordinates 0.53<sub>2</sub>, 0.34<sub>2</sub>, 0.36 of this paper in Table XII may be replaced by 0.65<sub>2</sub>, 0.18<sub>3</sub>, 0.36. The other values of  $x'$ ,  $y'$  examined in detail in the present investigation, namely, 0.524, 0.337; 0.538, 0.361; 0.546, 0.372, are equivalent to 0.662, 0.188; 0.640, 0.176; 0.630, 0.175, respectively, in terms of the oxygen atom employed by Huggins and Frank from which to designate  $x'$ ,  $y'$  coordinates. The least satisfactory parameters (0.546, 0.372) from the point of view of the present study of the structure of  $Rb_2S_2O_6$ , therefore, are the most nearly comparable with the corresponding parameters of Huggins and Frank for  $K_2S_2O_6$ . The exact values of Huggins and Frank (0.615, 0.17) for  $x'$ ,  $y'$  are equivalent to 0.553, 0.383 in terms of the present data and it has been shown in Table VI that values of  $x' = 0.552$ ,  $y' = 0.381$  ( $x'' = 0.506$ ,  $y'' = 0.219$ —very close to 0.505, 0.21 of Huggins and Frank, see Table XII) lead to unacceptable values of  $\log I$  for  $\{m0\bar{m}0\}$ . The difference between the values of the  $x'$ ,  $y'$  coordinates for  $Rb_2S_2O_6$  of the present investigation and those of Huggins and Frank for  $K_2S_2O_6$ , although not as large as it appears in Table XII nevertheless is justifiable on the basis of available experimental evidence.

On the other hand, the large differences between the (revised) parameters of Helwig for  $K_2S_2O_6$  and those of Huggins and Frank for  $K_2S_2O_6$  and of the present investigation for  $Rb_2S_2O_6$  are not due primarily to a difference in choice of equivalent oxygen atoms to which values of  $x$ ,  $y$ ,  $x'$ ,  $y'$ ,  $x''$ ,  $y''$  are referred. They are due to appreciable differences in the relative orientation of the oxygen atoms about the vertical axes.

The projection of the structure of  $Rb_2S_2O_6$  on the basal plane is shown in Figure 7. Symmetry elements are represented by the usual conventional symbols and the coordinates  $u$ ,  $u'$ ,  $x$ ,  $x'$ ,  $x''$ ,  $y$ ,  $y'$ ,  $y''$  are

indicated. Rubidium ( $Rb^+$ ), sulphur ( $S^{2+}$ ) and oxygen ( $O^-$ ) ions, respectively, have been drawn as circles of decreasing radii. The circumferences of these circles are shown as lines of different widths to indicate different heights in the cell. The values of the vertical parameters  $u''$ ,  $u'''$ ,  $u''''$ ,  $z$ ,  $z'$ ,  $z''$  are given for one example of each. Since the sulphur atoms

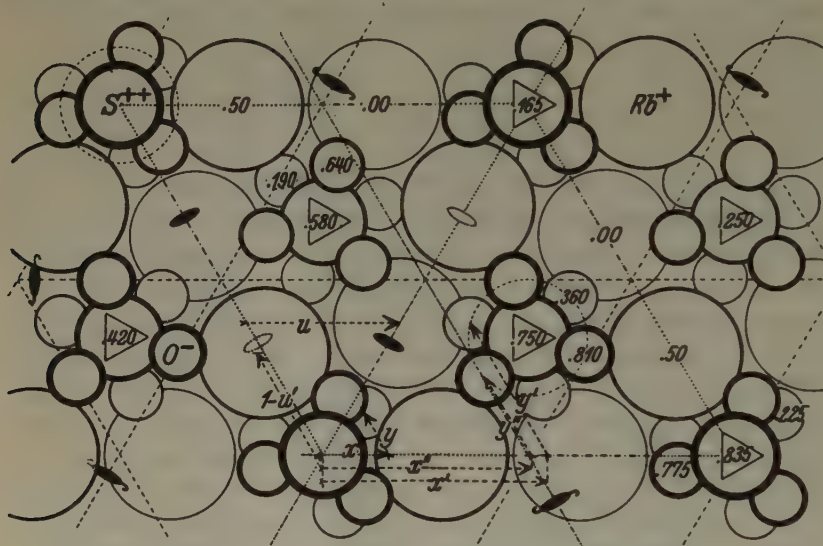


Fig. 7. Projection of  $Rb_2S_2O_6$  Structure on Basal Plane.

occur in pairs on the same verticals, corresponding values of the parameters ( $1-u''$ ;  $1-u'''$ ;  $1-u''''$ ) for the atoms higher in the cell and of those ( $u''$ ;  $u'''$ ;  $u''''$ ) for the atoms lower in the cell are shown on different  $S-S$  groups.

### V. Discussion.

It is clear from Table XII that the parameters determined for  $Rb_2S_2O_6$  in the present investigation are in general much closer to the corresponding parameters for  $K_2S_2O_6$  found by Huggins and Frank (2, 5) than to those reported by Helwig (4). Since it is to be expected that corresponding parameters of  $Rb_2S_2O_6$  and of  $K_2S_2O_6$  might be identical or very nearly so, the present study of  $Rb_2S_2O_6$  indirectly suggests that the parameters of Huggins and Frank for  $K_2S_2O_6$  probably are more nearly correct than the corresponding parameters of Helwig in those cases where the two sets are not in mutual agreement. It has already been pointed out by Huggins (5) that Helwig's parameters for  $K_2S_2O_6$  lead to suspiciously short potassium-to-oxygen distances in two cases (2.2 Å and 2.31 Å).

Neither the complete set of parameters for  $K_2S_2O_6$  given by Huggins and Frank nor that found by Helwig may be applied without modification to  $Rb_2S_2O_6$ . The intensities of the diffraction effects from  $Rb_2S_2O_6$  observed by Hägg (3), by Huggins and Frank (2) and in the present investigation, respectively, were compared with one another and with values of  $\log I$  calculated for  $\{000l\}$ ,  $\{m0\bar{m}0\}$ ,  $\{m0\bar{m}m\}$ ,  $\{mm\bar{2}\bar{m}0\}$ ,  $\{mm\bar{2}\bar{m}m\}$  by the direct application of the  $K_2S_2O_6$  parameters of Huggins and Frank and of Helwig (as given in Table XII), respectively, to  $Rb_2S_2O_6$  and with the  $\log I$  values calculated with the  $Rb_2S_2O_6$  parameters found in the present study. Thus, Table XIII summarizes the results for  $\{000l\}$  where data of Huggins and Frank (or those based thereon) are indicated by H. & F. and those of the present investigation by B. & W. A dash (—) signifies absence of data.

Table XIII.

$\{000l\}$ $l$	$I$ (obs.)			$\log I$ (calc.)		
	Hägg	H. & F.	B. & W.	Helwig	H. & F.	B. & W.
4	w.	m.	v. s.	4.52	4.53	4.49
6	—	—	s.	4.02	4.15	4.13
5	a.	a.	m.	3.44	3.24	3.68
2	w. (+)	m. w.	w.	4.17	4.11	4.31
3	a.	a.	w.	2.92	2.77	3.50
1	—	a.	v. w.	3.48	3.36	3.29
7	—	—	a.	1.51	2.62	1.93

It will be observed that the relative intensities noted in the present investigation are consistently higher than corresponding observations of Hägg or of Huggins and Frank except in the case of the second order. It has been pointed out previously that, under all conditions,  $\log I$  values for this order relative to those for the other orders are unsatisfactory. Evaluating this order as "medium" instead of "weak", to bring it into harmony with the observations of Hägg and of Huggins and Frank, however, does not improve the results materially since the value of  $\log I$  (see last column of Table XIII) lies between those of the fourth (v. s.) and sixth (s.) orders. Hägg's estimation of "weak" for the fourth order is not in agreement with the observations of Huggins and Frank and of the present study. Furthermore, the anomalous  $\log I$  value for the second order is not improved appreciably by the application of the  $K_2S_2O_6$  parameters of Huggins and Frank or of Helwig. The calculated value of  $\log I$  for (0002), therefore, remains as an unsatisfactory result in the determination of the structure of rubidium dithionate.

It appears also from the data of Table XIII that the  $K_2S_2O_6$  para-

meters of Huggins and Frank and of Helwig lead to  $\log I$  values for the first (v. w.) order that are too high compared with that of the third (w.), even if the evaluation of the fifth order as "medium" compared with "zero" ("absent") in the other two studies be considered as high. It may be noted, however, that reflections from the fifth order certainly occur on the present films and appear to be of stronger intensity than are those of the third and first orders.

Finally, the  $\log I$  value (2.62) for the seventh order calculated on the basis of the  $K_2S_2O_6$  parameters of Huggins and Frank is rather high.

Results for  $\{m0\bar{m}0\}$  are shown in Table XIV.

Table XIV.

$\{m0\bar{m}0\}$ $m$	$I$ (obs.)			$\log I$ (calc.)		
	Hägg	H. & F.	B. & W.	Helwig	H. & F.	B. & W.
3	s.	s.	v. s.	4.90	5.02	4.98
6	m.	m. (m. s.)	s.	3.91	4.39	4.30
8	—	—	m.	2.90	3.08	3.63
4	v. w. (?)	a.	w.	1.83	1.32	3.49
7	w.	a.	w.	3.56	3.06	3.42
5	v. w.	w. (a.)	v. w.	3.72	3.36	3.18
2	a.	a.	a.	3.59	3.30	1.74
1	—	a.	—	2.96	2.53	2.31

From the data of Table XIV it is apparent that the application of the  $K_2S_2O_6$  parameters of Helwig and of Huggins and Frank lead to  $\log I$  values for the fourth order of  $\{m0\bar{m}0\}$  that are too low and to values of  $\log I$  for the seventh, fifth and second orders that are too high compared particularly with the value for the eighth order. It may be noted that, in general, the parameters of Huggins and Frank lead to somewhat less objectionable results for  $\log I$  than do those of Helwig. Neither set of parameters, however, gives as satisfactory a series of  $\log I$  values for  $\{m0\bar{m}0\}$  as that of the last column of Table XIV. This is particularly significant since the three sets of observed relative intensities shown in Table XIV are in satisfactory mutual agreement.

Similar results were obtained for  $\{m0\bar{m}m\}$ ,  $\{nm\bar{2}\bar{m}0\}$  and  $\{nm\bar{2}\bar{m}m\}$ , respectively. For the first, neither the  $K_2S_2O_6$  parameters of Huggins and Frank nor of Helwig lead to as satisfactory a set of  $\log I$  values as the  $Rb_2S_2O_6$  parameters of the present investigation. For the second,  $\log I$  values are not wholly satisfactory for any of the three sets of parameters although those based on data of the present investigation in general are preferable to either of the others. For the third, data are too meagre



to warrant any definite conclusion except that relative  $\log I$  values are reasonably satisfactory for each of the three sets of parameters.

It is of interest to summarize and to discuss the more interesting interatomic distances in the structure of rubidium dithionate as found in the present investigation.

The dimensions of the dithionate ion are as follows: sulphur-to-sulphur distance, 2.08 Å; sulphur-to-oxygen (in the same  $SO_3$  group), 1.50 Å; oxygen-to-oxygen (adjacent in the same  $SO_3$  group), 2.51 Å. Although the general structure ( $O_3-S-S-O_3$ ) of this anion has not been determined directly either in  $K_2S_2O_6$  or in  $Rb_2S_2O_6$ , it has lent itself readily to placement in the unit cells on the basis of existing conditions of symmetry and has led to the elucidation of structures for which calculated intensities of diffraction effects are in reasonably satisfactory agreement with qualitative observations. In its general characteristics (two rings of oxygen atoms at the corners of equilateral triangles joined through two sulphur atoms on a line through their centres), it has been employed by Hägg (31) in an attempt to determine the structure of caesium dithionate (space group,  $D_{3h}^4$  or  $L_6^6$ , i. e., not isomorphous with  $K_2S_2O_6$  and  $Rb_2S_2O_6$ ). The assumed structure is that which is to be expected on chemical grounds (30) and it has been shown to be in harmony with the results of Raman Effect studies of sodium dithionate in aqueous solution (16). Although the lattice energy of the sulphates presumably is lower than is that of the corresponding dithionates, there appears to be no structural peculiarity in  $K_2S_2O_6$  or in  $Rb_2S_2O_6$  that would lead one to expect the experimental fact that dithionates in general decompose at low or moderate temperatures, depending on the cation, into sulphur dioxide and the appropriate sulphate.

In the structure of  $Rb_2S_2O_6$  the distances between the centres of adjacent rubidium ions are more than adequate. Even if  $u$  were equal to  $u'$ , the centres of rubidium ions would be separated by  $0.5 c_0 = 3.17_5$  Å and the ionic diameter of  $Rb^+$  is approximately 3.04 Å (10, p. 192).

Minimum rubidium-to-oxygen distances already have been discussed at some length and evidence has been presented to justify relative positions of rubidium ions and oxygen atoms leading to a minimum rubidium-to-oxygen distance of 2.77 Å. As pointed out previously, this value is lower than that (2.86 Å) to be expected on the basis of known potassium-to-oxygen distances and known differences between the atomic domains of rubidium and of potassium. With values of  $u$  and  $u'$  established at 0.375 and 0.712, respectively, rubidium-to-oxygen distances can be increased only by increasing the height of the  $SO_3$  pyramid and retaining

the original sulphur-to-oxygen distance or by decreasing the sulphur-to-oxygen distance and retaining the original height of the  $SO_3$  pyramid. Since possible variations of the distance between a sulphur atom and the nearest plane of oxygen atoms has been examined and it has been shown that the most acceptable value probably is close to  $0.06 c_0 = 0.318 \text{ \AA}$  the second alternative alone need be considered.

In either case, of course, when the distance between adjacent oxygen atoms of the same  $SO_3$  group is diminished, the distance between the rubidium ions and the nearest oxygen atom of the dithionate ions at the corners of the cell and the shorter distance between a rubidium ion and the nearest oxygen atom of the dithionate ion within the cell are increased. If no change in the height of the  $SO_3$  pyramid be made, the sulphur-to-oxygen distance must be diminished. The following Table XV shows the magnitude of these changes when the  $S$ -to- $O$  distance is reduced from  $1.50 \text{ \AA}$  to  $1.45 \text{ \AA}$  and to  $1.35 \text{ \AA}$ , respectively, with constant height ( $0.381 \text{ \AA}$ ) of the  $SO_3$  pyramid.

Table XV.

$S^{2+}$ -to- $O^-$	$O^-$ -to- $O^-$	$Rb^+$ -to- $O^-$ (corner)	$Rb^+$ -to- $O^-$ (inside)
1.50 $\text{\AA}$	2.51 $\text{\AA}$	2.77 $\text{\AA}$	2.86 $\text{\AA}$
1.45 $\text{\AA}$	2.43 $\text{\AA}$	2.81 $\text{\AA}$	2.88 $\text{\AA}$
1.35 $\text{\AA}$	2.25 $\text{\AA}$	2.86 $\text{\AA}$	2.90 $\text{\AA}$

Although a value of  $1.35 \text{ \AA}$  leads to the best rubidium-to-oxygen distances, the distance between adjacent oxygen atoms ( $2.25 \text{ \AA}$ ) almost certainly is too small for  $O^{1-}$  on the basis of diameters of  $1.20 \text{ \AA}$  for  $O^0$ ,  $2.70 \text{ \AA}$  for  $O^{2-}$  and  $2.66 \text{ \AA}$  for  $(OH)^-$  (19, p. 192).

Calculations of  $\log I_{\{m0\bar{m}0\}}$ ,  $\log I_{\{m0\bar{m}\bar{m}\}}$ ,  $\log I_{\{mm2\bar{m}0\}}$ ,  $\log I_{\{mm2\bar{m}\bar{m}\}}$  showed that although decreasing  $S$ -to- $O$  to  $1.45 \text{ \AA}$  (for which,  $x = 0.15_6$ ,  $y = 0.120$ ,  $x' = 0.53_6$ ,  $y' = 0.34_9$ ,  $x'' = 0.51_6$ ,  $y'' = 0.21_2$ ) leads to slightly better results for  $\log I_{\{m0\bar{m}0\}}$  in that the fourth and seventh orders are more nearly the same (compare Table X), the previous results calculated with the data of Table XII give decidedly better results for  $\log I_{\{m0\bar{m}\bar{m}\}}$  and slightly better results for  $\log I_{\{mm2\bar{m}0\}}$  and for  $\log I_{\{mm2\bar{m}\bar{m}\}}$ , respectively. Thus, on the basis of the present qualitative evidence, there is no valid reason for appreciably reducing the sulphur-to-oxygen and thence the oxygen-to-oxygen distances in spite of the fact that a larger minimum rubidium-to-oxygen distance would be obtained thereby.

It may be noted in passing that other combinations of  $x$ ,  $y$ ,  $x'$ ,  $y'$ ,  $x''$ ,  $y''$  were found to give more or less satisfactory values of  $\log I$  but, in all cases examined, calculated distances between rubidium and oxygen

atoms showed at least one such distance in each structure to be considerably lower than 2.77 Å.

The general character of the structure of rubidium dithionate as shown in Figure 7 is similar to that of potassium dithionate and therefore the general remarks of Huggins and Frank regarding the latter apply equally well to the rubidium salt. It will be observed that the oxygen atoms of the dithionate ions within the cell are very nearly close-packed whereas those at the corners are not. The distances between rubidium ions and the nearest oxygen atoms of the dithionate ions within the cell, however, are approximately equal to one another (circa 2.89 Å). It has already been shown that equal distances (in this case, 2.77 Å) occur between rubidium ions and the nearest oxygen atoms of the dithionate ions at the corners of the cell. The different relative positions of the ions within the cell compared with those at the corners permits close-packing in the former but not in the latter case.

It has already been shown (Table III) that placing the rubidium ions in (g) with  $z_{Rb} = 0.25$  (to account for the relative weakness of the odd orders of (0001)) leads to a much less acceptable value for  $\log I_{(0002)}$  than when they are in (e) + (f). It is of interest to note that, the vertical parameters of oxygen and of sulphur having been established, the assumption of a minimum rubidium-to-oxygen distance of 2.86 Å in the former case immediately fixes all lateral parameters to within 0.01 or 0.02. Values of  $\log I_{(m0m0)}$ , however, calculated for the resulting structure are not in agreement with the observed order of relative intensities. The contribution of the important rubidium ions is zero for all values of  $m$  not integral multiples of 3, whereas in (e) + (f) it is of major importance for all orders. This confirms the elimination of (g) as a possible set of special positions for the rubidium ions.

It is felt that the final parameters for rubidium dithionate given in Table XII probably represent as close an approximation to the true values as it is possible to obtain with a purely qualitative treatment of relative intensities. During the course of the present investigation it has become increasingly obvious that any further work on the structures of rubidium and potassium dithionates should be undertaken only with adequate equipment for exact quantitative treatment of intensities. It has already been mentioned that such equipment was not available for the present investigation.

## VI. References.

1. W. H. Barnes and G. V. Helwig, *Can. J. Research* **4** (1931) 565.
2. M. L. Huggins and G. O. Frank, *Amer. Min.* **16** (1931) 580.

3. G. Hägg, *Z. Kristallogr.* **88** (1932) 265.
4. G. V. Helwig, *Z. Kristallogr.* **88** (1932) 485.
5. M. L. Huggins, *Amer. Min.* **18** (1933) 455.
6. M. G. Wyrouboff, *Ann. Chim. Physique* (6) **8** (1886) 340.
7. A. Fock, *Z. Kristallogr.* **6** (1884) 161.
8. P. Groth, *Chemische Krystallographie*, v. 2 Leipzig 1908, p. 691, (Engelmann).
9. J. Piccard, *J. prakt. Chem.* (2) **86** (1862) 456.
10. H. Topsøe, and C. Christiansen, *Vidensk. Selsk. Skr. Kopenhagen* **9** (1873) 661; *Ann. Chim. Physique* (5) **1** (1874) 5; *Pogg. Ann. Ergänz.* **6** (1874) 499.
11. C. Pape, *Pogg. Ann.* **189** (1870) 224.
12. W. H. Barnes and A. V. Wendling, *Trans. Roy. Soc. Canada III* **27** (1933) 169; *Amer. Min.* **20** (1935) 253.
13. W. T. Astbury and K. Yardley, *Trans. Roy. Soc. London (A)* **224** (1924) 221.
14. *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*. Berlin 1935 (Gebrüder Borntraeger).
15. R. W. G. Wyckoff, *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups* 2nd. Ed. Washington 1930, p. 154 (Carnegie Institution).
16. P. Pringsheim and M. Yost, *Z. Physik* **58** (1929) 4.
17. L. Pauling and J. Sherman, *Z. Kristallogr.* **81** (1932) 1.
18. L. H. Thomas, *Proc. Cambridge philos. Soc.* **23** (1927) 5, 542.
19. R. W. G. Wyckoff, *The Structure of Crystals* 2nd. Ed. New York 1931 (Chem. Cat. Co.).
20. G. H. Roger and L. Binet, *Traité de Physiologie normale et pathologique X vol. II* Paris 1935, p. 1447 (Masson); A. C. Hardy and F. H. Perrin, *The Principles of Optics*. New York 1932, p. 192 (McGraw-Hill).
21. R. W. James and W. A. Wood, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **109** (1925) 598; A. J. Bradley, *Philos. Mag.* **49** (1925) 1225; F. C. S. Dickson and W. Binks, *Philos. Mag.* **2** (1926) 114.
22. L. S. Ramsdell, *Amer. Min.* **10** (1925) 291.
23. W. P. Davey, *A Study of Crystal Structure and Its Applications*. New York 1934 (McGraw-Hill).
24. J. West, *Z. Kristallogr.* **74** (1930) 306.
25. L. Vegard and A. Maurstad, *Z. Kristallogr.* **69** (1929) 519.
26. W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **71** (1929) 501.
27. A. Ogg, *Philos. Mag.* **5** (1928) 354.
28. A. Ogg, *Philos. Mag.* **9** (1930) 665.
29. R. W. G. Wyckoff, *The Structure of Crystals*. Supplement for 1930—1934 to the Second Edition. New York 1935, p. 60 (Reinhold).
30. J. W. Mellor, *Modern Inorganic Chemistry*. London 1925, p. 549 (Longmans, Green).
31. G. Hägg, *Z. physik. Chem. (B)* **18** (1932) 327.

Received 27 January 1938.



## Vorschlag für eine Erweiterung des Doppelkristall-Röntgenspektrometers.

Von M. Renninger, Ludwigshafen/Rhein.

Es wird der Grundgedanke für eine Dreikristallanordnung entwickelt, die gestatten soll, die kristallbedingte Reflexionskurvenform von Einzelkristallen für streng monochromatische Röntgenstrahlen zu ermitteln. Sie besteht in der Verwendung eines Paares sehr scharf reflektierender Kristalle in  $(1, + 1)$ -Doppelreflexion, die ein für »Abtastung« eines dritten Kristalls, des eigentlichen Versuchsobjekts, ausreichend paralleles und monochromatisches Strahlenbündel liefert. Der Grundgedanke unterscheidet sich in prinzipieller Weise von einem zur Erreichung desselben Ziels kürzlich von DuMond mitgeteilten.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> veröffentlicht J. DuMond Vorschläge für röntgenspektrometrische Anordnungen, die das Prinzip des bekannten Doppelkristallspektrometers in Richtung auf erhöhte Leistungsfähigkeit nach verschiedenen Seiten hin verallgemeinern und erweitern durch Anwendung von mehr als zwei hintereinandergeschalteten Kristallreflexionen. Der eine Teil dieser Vorschläge bewegt sich nach der im eigentlichen Sinn spektroskopischen Seite hin, es wird mit ihnen eine Erhöhung des spektralen Auflösungsvermögens gegenüber dem Doppelspektrometer angestrebt. Der andere Teil, dem das Hauptinteresse gehört, sucht das Doppelspektrometer zu überbieten in seiner Eigenschaft als Hilfsmittel zur Untersuchung der Reflexionseigenschaften, vor allem der Reflexionsschärfe und der Reflexionskurvenform von Kristallen. Von einer der letztgenannten Anordnungen, einem »Dreikristall«-Spektrometer, erhofft sich DuMond die Möglichkeit einer direkten Bestätigung der von der dynamischen Theorie für den absorbierenden Idealkristall geforderten unsymmetrischen Reflexionskurvenform eines Einzelkristalls, deren Beobachtung bisher unmöglich, auch dem Doppelspektrometer nicht zugänglich war. Besonders eindrucksvoll ist in der DuMondschen Arbeit die außerordentlich anschauliche, elegante Weise, in der ein Verständnis der ziemlich komplizierten Zusammenhänge bei mehrfachen Reflexionen vermittelt wird mit Hilfe einer neuentwickelten Darstellungsmethode, den »Transparenzdiagrammen«.

Verfasser des Vorliegenden möchte die Arbeit DuMonds zum Anlaß nehmen, einen andern Vorschlag zur Erreichung desselben oben genannten Ziels mitzuteilen, dessen experimentelle Ausführung schon

1) J. DuMond, *Physic. Rev.* **52** (1937) 872.

seit nahezu zwei Jahren geplant ist, aber aus Zeitmangel immer wieder aufgeschoben werden mußte. Gemeinsam ist diesem Vorschlag mit demjenigen Du Mond's, daß auch er drei hintereinandergeschaltete Reflexionen vorsieht, jedoch unterscheiden sich die Grundgedanken wesentlich voneinander. Außerdem möchte Verfasser die Ansicht vertreten, daß für seinen Vorschlag mehr Aussicht auf experimentelle Realisierbarkeit besteht als für den Du Mond'schen<sup>1)</sup>.

Eine kurze Wiedergabe der prinzipiellen Grundtatsachen mag der näheren Auseinandersetzung vorangehen:

Die Intensitätsverteilung in einem Röntgenreflex ist bestimmt durch zwei Faktoren: 1. Die spektrale Intensitätsverteilung der auf den Kristall einfallenden Strahlung. 2. Die Reflexionseigenschaften des Kristalls.

Getrennt abschätzen läßt sich einer der beiden Einflüsse nur dann, wenn sein Anteil an der Reflexionswinkelbreite den des anderen wesentlich überwiegt, so daß dieser vernachlässigbar wird.

Der durch den Kristall bedingte Anteil, wenigstens an der Winkelbreite, läßt sich außerdem unabhängig von dieser Voraussetzung ermitteln mit Hilfe des Doppelspektrometers. Bei Benutzung desselben in der (1, — 1)-Stellung, bei der die beiden Strahlablenkungen in entgegengesetztem Sinne erfolgen, ist die sich ergebende Reflexionskurve befreit von jeglicher spektraler Dispersion und enthält ausschließlich eine Superposition der kristallbedingten Reflexionskurven beider Einzelkristalle. Die so erfolgte Ermittlung des kristallbedingten Anteils an der Winkelbreite bei der Reflexion einer Spektrallinie wiederum ermöglicht für die Doppelreflexionskurve in (1, + 1)-Stellung, bei der beide Ablenkungen gleichsinnig erfolgen, eine Elimination des Kristalleinflusses und damit eine genaue Bestimmung der spektralen Verteilung der einfallenden Strahlung, d. h. der Form der Spektrallinie<sup>2)</sup>.

Was aber bis heute noch nicht möglich war, das ist die Ermittlung der kristallbedingten Kurvenform für den Einzelkristall, vor allem für den sehr vollkommen gewachsenen, dessen Reflexionswinkelbreite durchweg wesentlich von der spektralen Röntgenlinienbreite überdeckt wird. Bei Bragg'scher Reflexion an einer ausgedehnten ebenen Kristallfläche ist für diese Einzelreflexionskurve des Idealkristalls bekanntlich nach

1) Du Mond gibt an, daß von ihm angestellte Vorversuche bisher noch ohne Erfolg geblieben sind.

2) Näheres zum Doppelspektrometer s. einschl. Literatur, z. B. auch P. P. Ewald, Handb. d. Physik XXIII, 2, 2. Aufl., S. 342. Außerdem sei auch hier nochmals auf die genannte Du Mond'sche Darstellungsmethode verwiesen.

der dynamischen Theorie die vieldiskutierte Darwin-Ewaldsche »Zylinderhutform« zu erwarten, ein nach Bogensekunden zählender Winkelbereich totaler Reflexion, umsäumt von rasch abfallenden Randgebieten. Berücksichtigung der Absorption im Kristall nach Prins<sup>1)</sup> und Kohler<sup>2)</sup> modifiziert diese Form noch in charakteristischer Weise so, daß sie unsymmetrisch wird.

Gerade diese so bekannte Form nun konnte experimentell bisher noch niemals bestätigt werden. Es läßt sich eine gewisse Vergleichsmöglichkeit zwar dadurch erreichen, daß man die unter Zugrundelegung der theoretischen Einzelkurvenform zu erwartenden  $(1, -1)$ -Doppelreflexionskurven berechnet und mit den experimentell am Doppelspektrometer gewonnenen vergleicht. Dies ist mehrfach ausgeführt, von Allison und von Parrat<sup>3)</sup>. Nicht aber läßt sich rückwärts aus einer experimentellen Doppelreflexionskurve die sie aufbauende Einzelkurve berechnen<sup>4)</sup>. Vor allem die Prins-Kohlersche Unsymmetrie ist aus der Doppelreflexionskurve keinesfalls zu erkennen.

Und doch wäre eine nähere Nachprüfungsmöglichkeit der Einzelkurvenform nicht allein von größtem prinzipiellen Interesse, sondern auch von praktischer Bedeutung. Denn, ist die theoretische Kurvenform erst einmal an extrem gut gewachsenen Kristallen bestätigt, dann hat sich auch eine besonders empfindliche und aufschlußreiche Untersuchungsmethode für Größe und Art von Kristallwachstumsstörungen eröffnet.

Die erstrebte Einzelreflexionskurve würde sich z. B. dann ergeben, wenn eine streng ebene, streng monochromatische Röntgenwelle auf den Kristall einfallen und durch den Reflexionswinkelbereich gedreht würde. An dieses Wunschbild knüpft der vorliegende Vorschlag des Verfassers an und sucht es mit möglichster Annäherung zu verwirklichen: Ein weitestgehend ebenes und monochromatisches Bündel läßt sich erreichen mit Hilfe eines Paares sehr scharf reflektierender Kristalle in  $(1, +1)$ -Stellung auf dem Doppelspektrometer. Der erste spaltet das im Primärstrahl enthaltene Bündel von Wellenlängen nach verschiedenen Richtungen auf, von denen nur ein kleiner, durch die Reflexionswinkelbreite der beiden »Monochromatorkristalle« (so sollen sie im folgenden genannt werden) gegebener Ausschnitt den zweiten Kristall gerade unter

1) J. A. Prins, Z. Physik 63 (1930) 417.

2) M. Kohler, Ann. d. Phys. 18 (1933) 265.

3) S. K. Allison, Physic. Rev. 41 (1932) 1; L. G. Parrat, Physic. Rev. 41 (1932) 561.

4) M. v. Laue, Z. Physik 72 (1937) 472.

dem richtigen Winkel für eine zweite Reflexion trifft (Fig. 1). Das aus der zweiten Reflexion hervorgehende Bündel ist somit monochromatisch und parallel nach Maßgabe der Reflexionsschärfe der »Monochromatorkristalle« und dient nun als Primärstrahl für den eigentlich zu untersuchenden dritten Kristall, als genügend feine Sonde, um dessen Reflexionskurve abzutasten. Natürlich darf diese in ihrer Schärfe nicht vergleichbar sein mit der der beiden »Monochromatorkristalle«. Die praktische Ausführung der »Abtastung« geschieht in der Weise, daß man

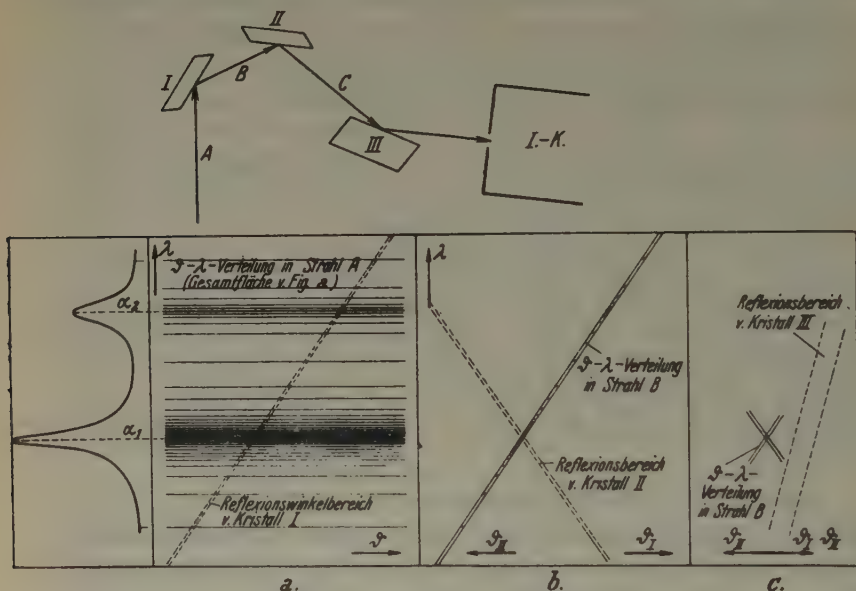


Fig. 1. Dreikristallanordnung zur Aufnahme der kristallbedingten Reflexionskurvenform des Kristalls III mit Hilfe des in (1, -1)-Doppelreflexion feststehenden »Monochromator«kristallpaars I und II.

In a, b und c ist die Winkel- (Abszissen-) und Wellenlängen- (Ordinaten-) Verteilung der Strahlen A, B und C dargestellt. Strahl A kommt direkt von der Röntgenröhre und enthält in jeder Richtung jede vorhandene Wellenlänge ( $K_\alpha$ -Dublett) und umgekehrt zu jeder Wellenlänge dasselbe Richtungsbündel. Kristall I schneidet aus der  $\theta$ ,  $\lambda$ -Mannigfaltigkeit von Strahl A einen schmalen (in a punktierten) Bereich aus, dargestellt in b, der  $\theta$  und  $\lambda$  nach Maßgabe der Reflexionsschärfe von Kristall I eindeutig einander zuordnet. Aus diesem Streifen wiederum schneidet Kristall II (für den zunehmendes  $\theta$  abnehmendem  $\theta$  von I entspricht) eine kleine Raute aus, dargestellt in c. Dies ist die  $\theta$ - und  $\lambda$ -Divergenz des Strahls C, genügend klein für eine »Abtastung« der Reflexionskurve des Kristalls III von geringerer Reflexionsschärfe. Dessen punktiert angedeuteter Reflexionswinkelbereich wird bei Drehung des Kristalls in Abszissenrichtung verschoben, so daß die kleine Raute über ihn hinwegwandert.



die beiden »Monochromatoren« in maximaler Reflexionsstellung feststehen läßt, den dritten Kristall langsam durch seine Reflexionsstellung dreht und in üblicher Weise die von ihm insgesamt reflektierte Intensität in Abhängigkeit von seiner Winkelstellung aufnimmt (registriert). Der Richtungssinn der Ablenkung am dritten Kristall ist dabei gleichgültig.

Vergleicht man diese Methode mit demjenigen unter den Du Mond'schen Vorschlägen, der dasselbe Ziel im Auge hat, so ist zunächst als gemeinsamer Grundgedanke der festzustellen, mit Hilfe der beiden ersten Kristalle eine »Strahlensonde« herzustellen zur Abtastung des dritten. Grundsätzlich verschieden sind aber die Wege zur Erreichung dieses Ziels. DuMond sucht als Sonde ein Strahlenbündel zu erreichen, das weder besonders monochromatisch noch besonders parallel ist, sondern nur eine besonders scharfe und wohldefinierte Beziehung zwischen  $\lambda$  und  $\vartheta$  aufweist, indem er die beiden ersten Kristalle in  $(1, -1)$ -Stellung verwendet, in einer um einen sehr kleinen Winkelbetrag von der genauen Parallelstellung abweichenden Justierung. Der Betrag dieser Abweichung muß nahezu gleich der Breite der gesuchten Reflexionskurve sein<sup>1)</sup>. Die Methode hat als Voraussetzung, daß alle drei Reflexionen in derselben Ordnung an einer und derselben Kristallart erfolgen. Also ein einziger zur Verfügung stehender Kristall ließe sich mit ihr nicht untersuchen. Ferner setzt sie zum Teil schon die Form der Reflexionskurve voraus, die sie eigentlich erst messen will, nämlich die Darwin-Ewald-Prins-Kohlersche Kurve. Sie würde völlig versagen, wenn die Reflexionskurve einen Verlauf von der Art einer Gauss'schen Fehlerkurve oder einer Kurve der Form  $1/(1+x^2)$  hätte. Um Aussicht auf Erfolg zu haben, verlangt sie eine Reflexionskurve von der ungefähren »Zylinderhut«form, d. h. einen gegenüber den Randgebieten breit ausgeprägten Zentralbereich. Die ideale Kurvenform für die Methode wäre eine rein rechteckige, d. h. ein totalreflektierender Bereich ohne Randgebiete. Schon unter Voraussetzung der exakten Prinsschen Kurve für Calcit- und Mo-Strahlung müssen sich, wie DuMond auch selbst feststellt, die Randgebiete sehr störend auswirken.

Im Gegensatz dazu ist der hier vorgeschlagene Weg an keine derartigen Voraussetzungen gebunden. Er verlangt lediglich als »Monochromator«-Paar ein Paar möglichst scharf reflektierender, nicht einmal notwendig gleichartiger Kristalle. Ein einziges solches Paar kann beibehalten werden für die Untersuchung beliebiger Kristalle, wenn nur deren Reflexionsschärfe wesentlich geringer ist als seine eigene, ohne

1) Zum näheren Verständnis muß auf die Originalarbeit DuMonds verwiesen werden.

jede Voraussetzung über die Form der Reflexionskurven, weder der ersten beiden, noch des dritten Kristalls. Eine praktische Grenze des Verfahrens ist erst dann gegeben, wenn der untersuchte Kristall selbst extrem scharf reflektiert, so daß es schwer fällt, geeignete noch schärfer reflektierende »Monochromatorkristalle« zu finden. Doch lassen sich auch von solchen Kristallen wenigstens die niedrigst indizierten Ordnungen untersuchen dann, wenn ihr Wachstum so vollkommen ist, daß ihre höheren und schwächeren Ordnungen, wie es die Theorie für den Idealkristall verlangt, noch schärfer reflektieren. Man kann dann nämlich zwei mit dem zu untersuchenden gleichartige Kristalle in höherer Ordnung als »Monochromatoren« verwenden.

Um einen Begriff von den Größenverhältnissen zu geben, sollen für ein herausgegriffenes Beispiel nähere Angaben folgen: Es stehen etwa als Monochromatoren zur Verfügung ein Paar sehr vollkommen gewachsener Diamantkristalle mit ausgebildeten ebenen Oktaederflächen. Untersucht werden soll ein guter Calcitkristall (Calcit ist vielleicht von besonderem Interesse wegen seiner verbreiteten spektroskopischen Verwendung und weil seine Reflexionseigenschaften der Gegenstand schon vieler Untersuchungen gewesen sind). Die Untersuchung geschehe mit  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (0,71 Å). Die Diamanten sollen so scharf reflektieren, wie es die Theorie für Idealkristalle verlangt; es beträgt dann die Totalreflexionsbreite 1,7'' für die Ordnung (111) und 0,35'' für die Ordnung (333). Gleich groß ist nach obigem die Winkeldivergenz des aus zwei in der geschilderten Weise hintereinandergeschalteten Reflexionen hervorgehenden Bündels. Für Calcit in der ersten Ordnung der Spaltfläche beträgt die theoretische Tot.-Refl.-Breite 3,1''. Man sieht, die Diamanten reichen als »Monochromatoren« für einen überschlägigen Versuch schon in Ordnung (111)<sup>1)</sup>, sehr gut aber in (333) aus für die Aufnahme der Calcitreflexionskurve. Statt der Diamanten könnten z. B. auch zwei weitere Calcite in zweiter Ordnung verwendet werden. Parrat<sup>2)</sup> fand für solche mit dem Doppelspektrometer eine Reflexionsbreite von  $\sim 1''$ , allerdings an Kristallen von offenbar ganz seltener Wachstumsgüte. — Zum Vergleich sei noch angeführt, daß der Abstand des  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dubletts von  $Mo-K$ -Strahlung an Diamant in Ordnung (111) 200'', in Ordnung (333) 700'' beträgt und die Halbwertsbreite der Linien 15'' bzw. 50''.

1) Wie eine graphische Durchüberlegung zeigt, müßte schon eine solche verhältnismäßig grobe »Sonde« die Reflexionskurve genauer ermitteln, als man zunächst vermuten möchte. Eine Unsymmetrie der Kurvenform jedenfalls würde sie schon mit Sicherheit aufzeigen.

2) L. G. Parrat, *Physic. Rev.* 49 (1936) 280.

Man erkennt hieran, daß der Monochromatisierungseffekt unserer Anordnung ein ganz erheblicher ist; der Wellenlängenbereich des aus dem zweiten Kristall austretenden Strahls beträgt in unserem Beispiel nur  $\frac{1}{10}$  bzw.  $\frac{1}{150}$  desjenigen einer der Spektral»linien«. Die Daten sind berechnet für die Polarisationsrichtung mit elektrischem Vektor senkrecht zu den Einfallsebenen. Das Dabeisein der andern bei unpolarisiert einfallender Strahlung wirkt sich noch verbessernd, keinesfalls verschlechternd auf die Schärfe der »Strahlsonde« aus<sup>1)</sup>.

4) Andererseits beeinflußt gerade die Verschiedenheit der Reflexionskurven für die beiden Polarisationsrichtungen die Ausführbarkeit der DuMondschen Anordnung weiterhin in ungünstiger Weise. Bei Interferenzordnungen, für die  $\theta$  und damit der Breitenunterschied beider Kurven, nicht sehr klein ist, wäre sie höchstens mit schon im voraus polarisierter Strahlung möglich.

Ludwigshafen/Rhein. Januar 1938.

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A. G.

Eingegangen den 11. Februar 1938.

## Bücherbesprechung.

**F. Regler, Grundzüge der Röntgenphysik.** Eine Einführung in die Gesetze der Röntgenstrahlen zur Verwendung in Physik, Kristallographie, Medizin und Technik. Sonderbände zur Strahlentherapie, XXI. Berlin und Wien, Urban & Schwarzenberg, 1937. 467 Seiten. Preis geh. RM 24.—, geb. RM 23.—.

Das im Titel angegebene Verwendungsgebiet dieses Buches bringt es mit sich, daß der Verf. eine sehr umfassende Darstellung anstrebt. Dabei muß der Mediziner die Quantentheorie des Rotators, der Kristallograph die Belichtungstabellen für die Diagnostikaufnahmen der Teile des menschlichen Körpers mit in Kauf nehmen. Die Durchführung der verschiedenen Teile des Buches ist verschieden gut geglückt: am besten die angewandten Gebiete, mit denen der Verf. durch sein eigenes Röntgeninstitut in ständiger Fühlung lebt; am wenigsten gut die theoretischen Teile der Eingangskapitel, aus denen man manche nur übernommene und unnötige Gelehrsamkeit gestrichen sehen möchte. Auch später läßt leider an vielen Stellen die Erklärung in Stil und Gedanken die erforderliche Gründlichkeit und Schärfe missen. Erklärungen, mit denen der einzuführende Leser schlechthin nichts anfangen kann, wie die der Raumgruppen auf S. 238, sind keine Seltenheit: »Da wieder, wie bei Beschreibung der Symmetrieklassen die möglichen Kombinationen (der Symmetrieelemente) verschiedene Beschränkungen erfahren, deren Besprechung hier zu weit führen würde, wurde von A. Schoenflies und P. Niggli die Zahl der möglichen Anordnungen der Atome in der Elementarzelle eines Raumgitters beschränkt und mit 230 errechnet. Jede dieser Möglichkeiten nennt man eine Raumgruppe«. (Es folgen weitere acht Zeilen über Raumgruppen bei insgesamt etwa 120 Seiten über Struktur- und Texturbestimmung.)

Obschon also auf das Unzulängliche der Erklärungen dieses Buches hingewiesen werden muß, so ist es doch andererseits seiner Allgemeinheit wegen für denjenigen, der mehr auf Tatsachen eingestellt ist, anregend und orientierend. Die Stoffeinteilung ist etwa folgende:

S. 1—70 und 163—214 Röntgenspektren in Emission und Absorption. — S. 70—94 Ionisierende Wirkung und Dosismessung. — S. 95—115 Photochemische und biologische Wirkung. — S. 116—131 und 357—425 Hochspannung, Röntgenröhren. — S. 132—162 Medizinische Röntgendurchstrahlung. — S. 215—338 Struktur- und Texturanalyse. — S. 339—351 Elektronenbeugung. — S. 426—456 Wellenlängen- und Strukturtabellen.

P. P. Ewald.



# X-ray Surface Reflection Fields and their Application to Absorption Corrections and to Background Patterns.

By M. J. Buerger,

Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge, Massachusetts, USA.

## Abstract.

A distinction is made between transmitted and surface X-ray reflections. The distribution of these two kinds of reflections on Weissenberg photographs is systematically derived for any crystal habit, for zero- and  $n$ -layer photographs, and for both the normal beam technique and the equi-inclination technique.

Surface reflection fields appear to have at least two applications: 1. They are of aid in allowing for absorption in Weissenberg photographs. If the distribution of faces on the crystal is known, then the Weissenberg projection can be blocked out into contribution areas. 2. They provide an explanation for the distribution of background in Weissenberg photographs. Intense background patterns can be developed under appropriate conditions and they are characteristic of the crystal habit. It is suggested that background patterns may be of aid in the surface goniometry of crystals having faces too small or too imperfect for optical goniometric investigation.

## Introduction.

In X-ray diffraction studies attention is so intensely focussed upon the lattice and structure of the crystal that its surface is usually ignored, and any effect which the crystal habit may have on diffraction studies is ordinarily lost sight of. There are certain phases of X-ray diffraction, however, which are affected by crystal habit. Among these are the production of background patterns, and allowances for decrease in intensity of reflections due to absorption. In connection with the latter problem Wells<sup>1)</sup> has recently pointed out that in the extreme cases of Weissenberg photographs taken with needle-shaped or plate shaped crystals rotating about an axis normal to the needle or parallel with the plate, there are two diagonals which are loci of high absorption. This appears to be a special case of a much more general situation, the theory of which is qualitatively developed in this article.

### Crystal with One Plane Surface in the Zone of Rotation.

A case which is fundamental to the development of more complicated cases is that of a crystal having one plane surface in the zone

---

1) A. F. Wells, A note on absorption in Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 451.

of rotation. For the sake of discussion, the extension of the single surface in question is assumed to be indefinite. Fig. 1c is a diagrammatic representation of this case. The incoming X-ray beam strikes the plane surface of the crystal,  $pp$ , at its intersection with the rotation axis,  $O$ . The lattice planes of the crystal reflect the incoming beam producing

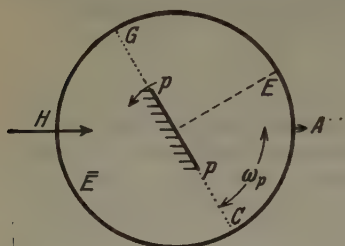


Fig. 1a.

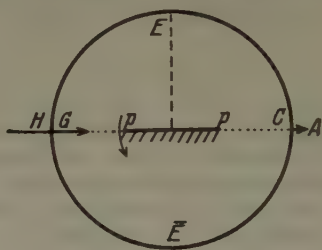


Fig. 1b.

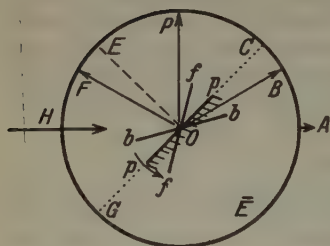


Fig. 1c.

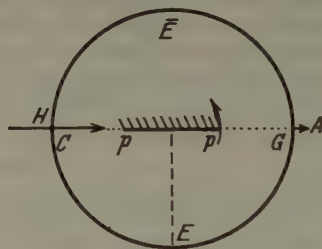


Fig. 1d.

reflected beams having reflection directions,  $\varphi$ , over the entire range of  $\varphi=0$  to  $\varphi=360^\circ$ . For the present discussion, however, the planes may be sharply separated into two categories:

1. Planes, like  $bb$ , which reflect to a spot,  $B$ , on the film, which is within the arc  $\overline{CEG}$ . Such reflections may be termed transmitted reflections because they can only be recorded after

either the incident X-ray beam or the reflected beam itself has been transmitted through the body of the crystal. If the crystal has any appreciable absorption, such reflections are most severely reduced in intensity.

2. Planes, like  $ff$ , which reflect to a spot,  $F$ , on the film, which is within the arc  $\overline{CEG}$ . Such reflections may be termed surface reflections



boundaries are fixed by the points  $C$  and  $G$ , the extension of the plane  $pp$  to the actual film. The arcs therefore travel around the film with the same velocity as the crystal rotation.

Suppose, now, that at the zero of crystal rotation, the crystal surface has a rotation co-ordinate  $\omega_p$  (Fig. 1a) and has not yet attained parallelism with the X-ray beam. The surface,  $pp$ , is in the X-ray shadow of the body of the crystal and so no surface reflections are possible and only transmitted reflections can be recorded on the Weissenberg photograph. A rotation of the crystal through the angle  $\omega_p$  brings the plane parallel with the X-ray beam (Fig. 1b) and permit surface reflections for the first time over the  $180^\circ$  range  $CEG$ , which records on the Weissenberg<sup>1</sup>) projection as the line  $CG$ , Fig. 2.

As the crystal continues to rotate, the  $180^\circ$  arc  $CEG$  traverses the film circumference at the speed of crystal rotation and the arc successively occupies the positions  $CEG$ ,  $C'E'G'$  and  $C''E''G''$ , Fig. 2, corresponding with the cases represented in Figs. 1b, 1c, and 1d, after which no more surface reflections are possible because the surface is in the X-ray shadow of the body of the crystal, Fig. 1e. Since the line  $CC'C''$  represents a plot of the position of crystal rotation,  $\omega$ , against crystal rotation,  $\omega$ , it is a straight line of slope 1. The reflection from a surface travels at twice the angular speed as the surface; therefore, the line of reflections  $CPG''$ , is twice the height of  $CC'C''$  at any point, and consequently has a slope of 2.

### Extension of Theory to Planes Not Parallel with the Rotation Axis, and to $n$ -Level Photographs.

The situation just discussed applies to the special case of a crystal surface which is parallel with the rotation axis. With the aid of Fig. 3 the theory may be extended to the more general case of any plane not necessarily parallel to the rotation axis, and recording on any level of the Weissenberg photograph. Fig. 3c corresponds with Fig. 1b of the

1) The Weissenberg projections illustrated here are drawn with a  $180^\circ$  overlap in  $\varphi$  to illustrate both the usual Weissenberg film appearance,  $NLN'L'IJ$ , where the values of  $\varphi$  range from  $-180^\circ$  to  $+180^\circ$ , and also the back-reflection range  $LN'L'I'J'I$ , in which the  $\varphi$  range is from  $0^\circ$  to  $360^\circ$ . The latter part of the diagram is more convenient for derivations of Weissenberg projection properties. The lettering and other aspects of the Weissenberg projections correspond, with minor corrections, with the usage of an earlier publication (M. J. Buerger, The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr.* 88 (1934) 356—380, especially Fig. 4, p. 365).



special case. To aid the visualization of the three-dimensional geometry of the more general case, two other views of the situation are given (Figs. 1a and 1b).

Suppose that the crystal bears a plane surface whose normal makes an angle,  $\varrho$ , with the rotation axis (Fig. 3a). The extension of

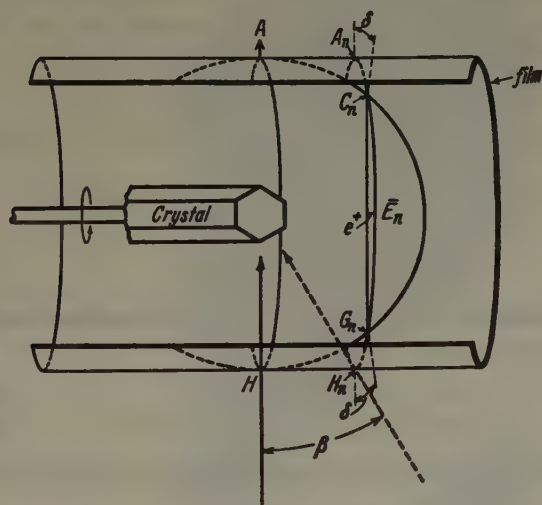


Fig. 3b.

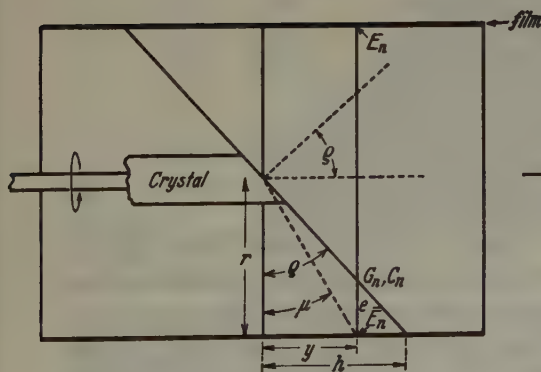


Fig. 3a.

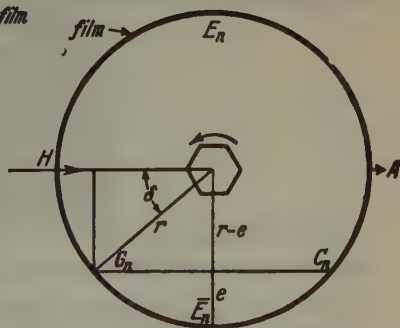


Fig. 3c.

this plane traces out an ellipse  $AC_nG_nH$  on the film surface, Fig. 3b. This intersects the  $n$ th layer line in the two points  $C_n$  and  $G_n$ . The portion of this layer line,  $C_n\bar{E}_nG_n$ , is evidently shaded from surface reflections by the body of the crystal and therefore constitutes a

portion of the layer line composed of transmitted reflections. The portion of the layer line  $C_n A_n H_n G_n$  is in the region of surface reflections. It is evident that for faces sloping toward the rotation axis the  $n$ th layer gains an additional arc of surface reflections over the  $O$ -layer by a margin of  $A_n C_n + G_n H_n = 2\delta$ . The arc of surface reflections for the  $n$ th layer is therefore  $180^\circ + 2\delta$ , the excess,  $2\delta$ , over the  $O$ -layer being symmetrically disposed on each side of the corresponding  $O$ -layer arc.

The arc,  $\delta$ , may be evaluated from Fig. 3c as

$$\delta = \sin^{-1} \frac{r-e}{r}, \quad (1)$$

where  $r$  is the film radius. Reference to Fig. 3a shows that

$$\begin{aligned} e/r &= (h-y)/h, \\ \text{or} \quad e &= r(h-y)/h. \end{aligned} \quad (2)$$

Here  $h$  and  $r$  are functions of the inclination,  $\varrho$ , of the surface under consideration, and of the layer line cone angle,  $\mu$ :

$$\tan \varrho = h/r \quad (3)$$

$$\tan \mu = y/r. \quad (4)$$

Substituting the values of  $h$  and  $y$ , given by (3) and (4), in (2), gives:

$$e = \frac{r \tan \varrho - r \tan \mu}{\tan \varrho} = r \left( 1 - \frac{\tan \mu}{\tan \varrho} \right), \quad (5)$$

and substituting this value of  $e$  in (1) gives

$$\delta = \sin^{-1} \frac{r - r \left( 1 - \frac{\tan \mu}{\tan \varrho} \right)}{r}$$

or

$$\delta = \sin^{-1} \frac{\tan \mu}{\tan \varrho}, \quad \varrho \geq \mu. \quad (6)$$

Note that, as indicated by equation (6) and evident from Fig. 3b, for the zero layer line ( $\mu = 0$ ) the excess,  $\delta$ , vanishes regardless of the value of  $\varrho$ , i. e., for equator photographs, terminal crystal faces give a distribution of surface reflections the same as crystal faces parallel with the rotation axis. When  $\varrho = \mu$ ,  $C_n$  and  $G_n$  coalesce, (6) reduces to  $\delta = 90^\circ$ , and the arc of surface reflections covers the entire film circumference.

Two important cases come up for consideration: (a) the normal beam Weissenberg technique, in which the incident X-ray beam is normal to the axis of crystal rotation ( $\beta = 0$ ), and (b) the equi-inclination

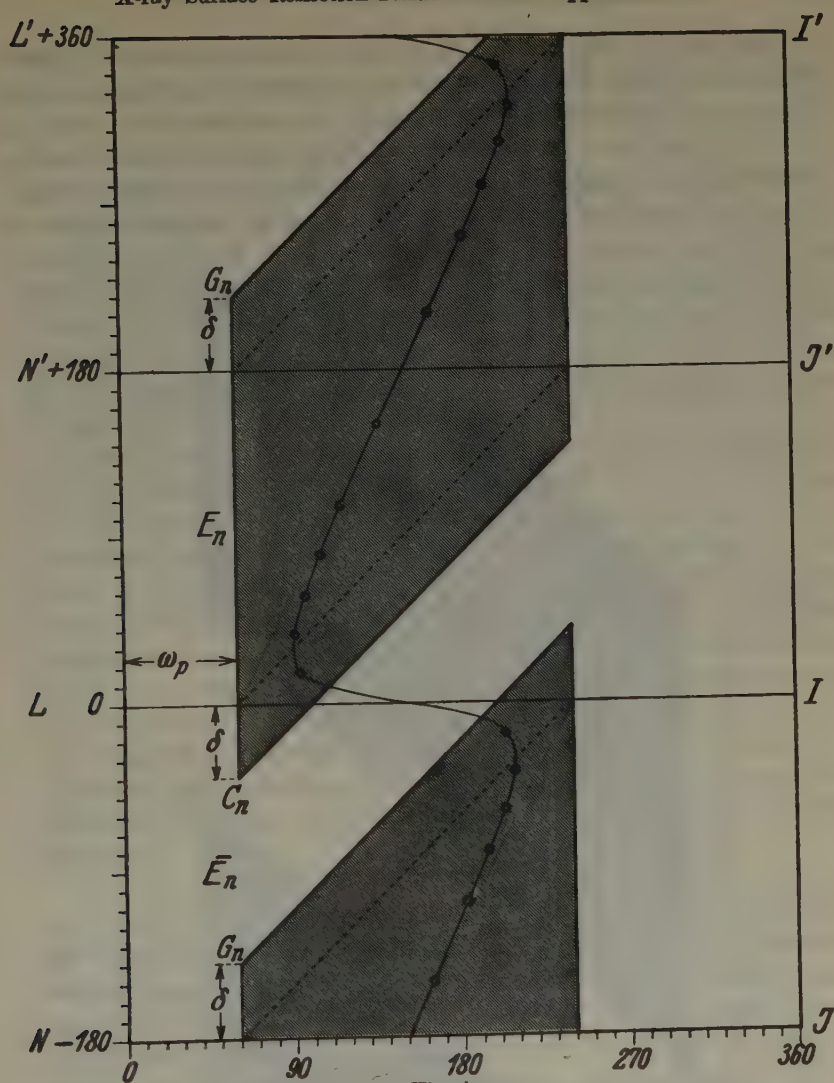


Fig. 4.

Weissenberg technique<sup>1) 2) 3)</sup>, in which the incident X-ray beam enters along a generator of the cone of the  $n$ th layer line ( $\beta = \mu$ ). In

1) M. J. Buerger, The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr.* 88 (1934) 356.

2) M. J. Buerger, The application of plane groups to the interpretation of Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr.* 91 (1935) 255.

3) M. J. Buerger, An apparatus for conveniently taking equi-inclination Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr.* 94 (1936) 87.

the case (a), the ellipse,  $AC_nG_nH$ , which separates the surface reflection region on its right from the transmitted reflection region below on its left, passes the position  $H$  and uncovers the incident beam when the crystal surface comes parallel with the X-ray beam. Surface reflections then begin and continue until the crystal has made a  $180^\circ$  rotation; then the other side of the ellipse passes position  $H$  and the body of the

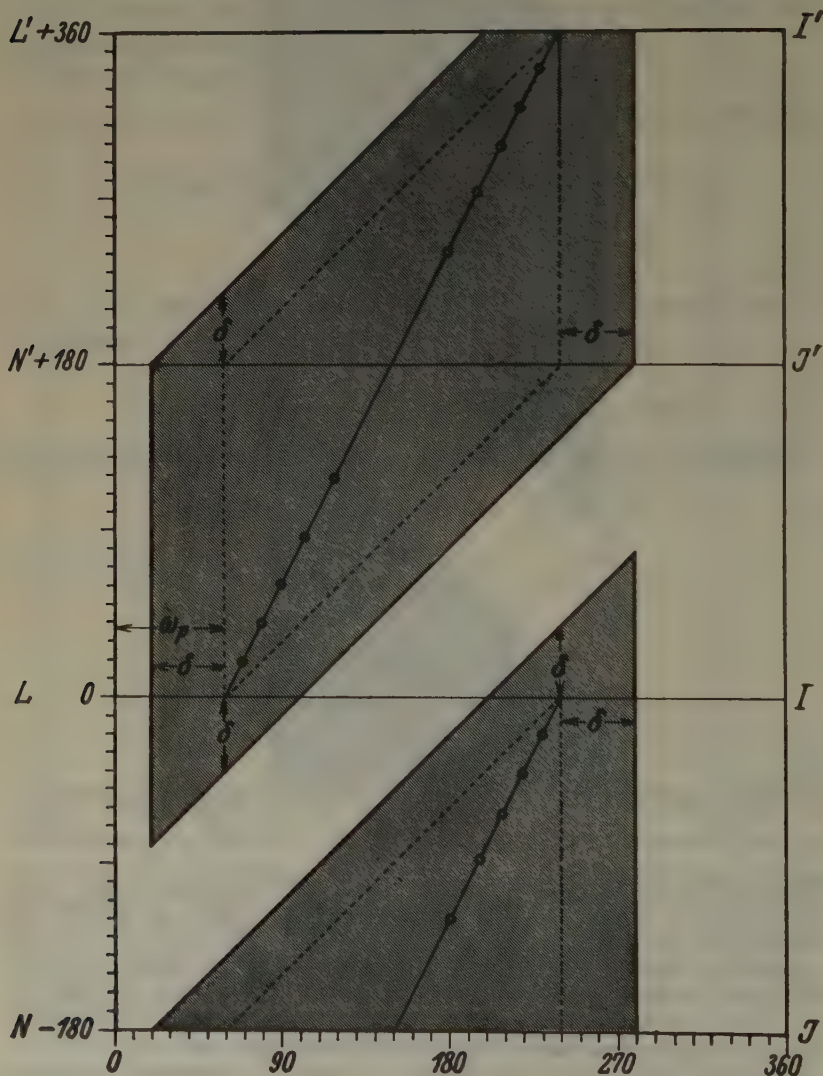


Fig. 5.



crystal again shades the crystal surface from the incident beam. In the normal beam technique, therefore, the  $\varphi$ -arc of surface reflections is increased in  $n$ -layers for sloping faces, but the rotation range is still  $180^\circ$ , as in the case of equatorial photographs.

In case (b), the X-ray beam enters at  $H_n$ , along the layer line cone surface. The beam is free to strike the crystal surface throughout the entire arc  $G_n H_n A_n C_n$ , and is shaded from the surface only while the part of the ellipse  $C_n G_n$  passes  $H_n$ . In the equi-inclination technique, therefore, not only is the  $\varphi$ -arc of surface reflections increased in  $n$ -layer photographs over that of the equator photographs by the excess angle,  $2\delta$ , but the rotation range during which the surface reflection continues is likewise increased by an identical excess,  $2\delta$ .

A Weissenberg projection corresponding with Fig. 2, but for the  $n$ -layer in the normal beam technique, is shown in Fig. 4. The corresponding situation for the same  $n$ -layer cone angle,  $\mu$ , but for the equi-inclination technique, is shown in Fig. 5. In these projections, the line of X-ray reflections no longer is a series of orders of reflection of the crystal surface, as in the case of the equator projection. In  $n$ -layer photographs this is the line which connects a series of reflections from certain dome planes which project on the gnomonic projection along the same central line as the crystal surface.

It should be observed that with the equi-inclination technique, all reflections become surface reflections if  $\varrho \leq \mu$ . In the Weissenberg projection of this case the surface reflection areas coalesce to cover the entire film.

### Important Composite Cases.

From the character of the foregoing discussion it is obvious that the distribution on the Weissenberg projection of surface reflections from any given crystal surface is independent of the extent of the surface and of the possible existence of other surfaces. Consider a crystal whose habit is such that there are  $n$  natural faces in the zone of the rotation axis. These faces have angular co-ordinates in the rotation zone of  $\omega_1, \omega_2, \omega_3 \dots \omega_n$ . As the rotation of the crystal brings each one of these faces to parallelism with the X-ray beam, its arc of surface reflections begins to sweep out a parallelogram-shaped area identical with that just discussed and illustrated in Fig. 2. Where two parallelograms overlap, this common area contains surface reflections from both of the corresponding faces. Two important actual cases commonly arise:

1. A tabular crystal with negligible edge-faces, having the rotation axis in the zone of tabular development (Fig. 6).

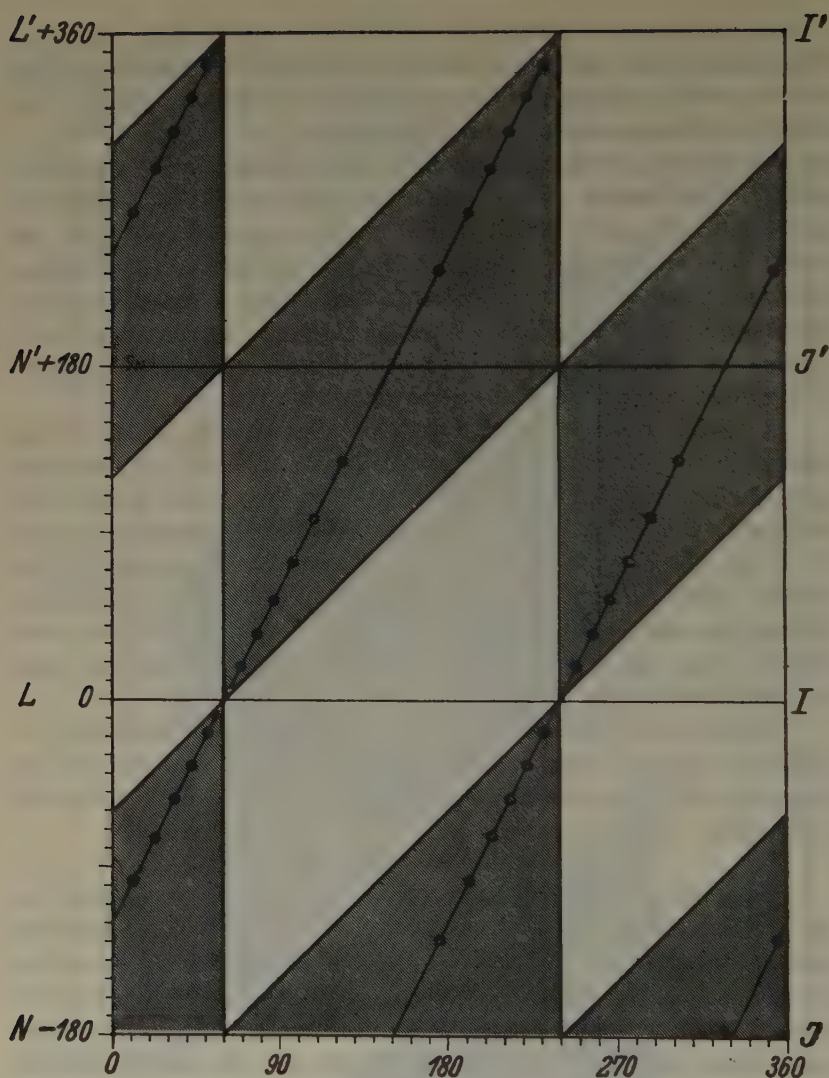


Fig. 6.

2. A crystal of prismatic development in the zone of the rotation axis (Fig. 7).

A particular variety of (2) is a crystal bounded by pairs of pinacoids in the zone of the rotation axis. The Weissenberg projection of this case is the same as (2) except that the angular separations of the wedge points is specialized for symmetrical crystals.

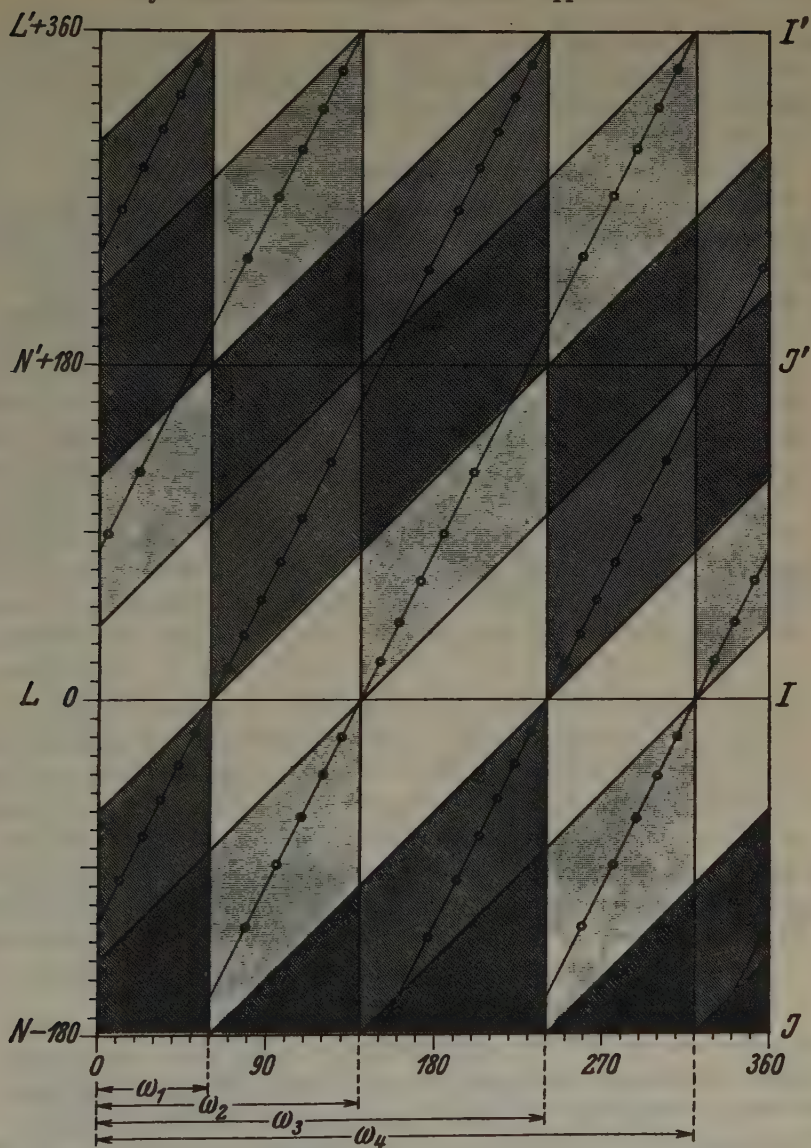


Fig. 7.

Any composite case not illustrated may be derived from a knowledge of the two circle co-ordinate angles,  $\varrho$  and  $\omega^1$ ), of the surfaces which

1) The designation,  $\varphi$ , is customarily used in two-circle goniometry instead of  $\omega$ . The latter symbol is used in the present connection because  $\varphi$  has been used as the projection of the reflection angle in Weissenberg discussions.







absorption. This is least in the center of an unshaded area, where the transmission is directly through the plate, and becomes progressively greater toward the diagonals of the parallelogram, as the path of transmission increases. A chart may readily be prepared for this area giving the correction for absorption in Weissenberg photographs. A similar correction chart for the comparatively small corrections of the shaded areas of surface reflections may also be prepared.

In the more general case of equatorial photographs from crystals with completed polygonal cross-section such as shown in Fig. 7, the correction factor is more complex. The general problem has just been attacked for rotation crystal technique by Hendershot<sup>1)</sup>. It appears that composite diagrams such as Fig. 7, based upon the actual habit of the experimental crystal, may be of considerable aid in determining the appropriate absorption correction factor to be applied for any reflection, for the diagram reveals at a glance the character of the individual contributions to be reflection. With the aid of the diagram it is possible to quickly decide where the use of a certain reflection for parameter study is dangerous due to high absorption corrections.

It is interesting to observe that in the  $n$ -layer equi-inclination photographs the contributions from a plane surface of slope,  $\varrho = 0$ , to all reflections regardless of position on the Weissenberg photograph, have been transmitted through substantially identical paths and therefore have identical absorption corrections. The absorption factor may therefore be eliminated from any intensity study of the  $n$ -layers made with this technique, provided that a crystal is employed which has a natural or artificial termination normal to the rotation axis and of dimensions large enough to receive the entire X-ray beam.

### Application to Background Patterns.

The areas derived as surface reflection areas can experimentally be made to appear on Weissenberg films as *background patterns*. Several of these are illustrated in Figs. 9, 10, and 11. The blackened areas represent the distribution of soft, incoherently scattered radiation. The scattering can be made especially intense by employing radiation just below the absorption edge of one of the elements present in the

---

1) Otis P. Hendershot, Absorption factor for the rotating crystal method of crystal analysis. Rev. Sci. Instrum. 8 (1937) 342.

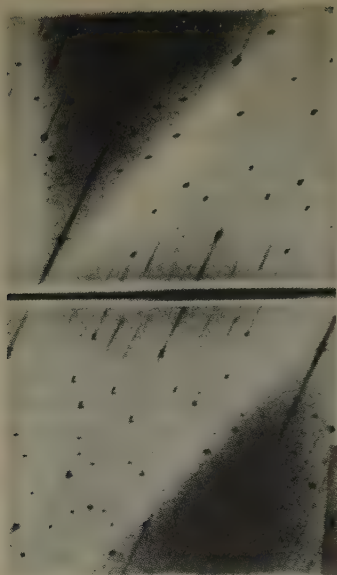


Fig. 9.

Fig. 9. Cubanite,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $b$ -axis equator photograph,  $\text{CoK}$  radiation, 35 kv., 10 ma., 23 hours. Background pattern due to a single plane surface, (010), in the axis of rotation. Compare with theoretical background, Fig. 2.

Fig. 10. Manganite,  $\text{Mn(OH)O}$ ,  $c$ -axis equator photograph,  $\text{CoK}$  radiation, 40 kv., 10 ma., 24 hours. Background pattern due to surface planes: (100), (010), ( $\bar{1}00$ ), and ( $0\bar{1}0$ ), at  $\omega$  intervals of  $90^\circ$ . Compare with theoretical background, Fig. 7.

Fig. 11. Arsenopyrite,  $\text{FeAsS}$ , (new)  $b$ -axis equator photograph,  $\text{MoK}$  radiation, 37 kv., 20 ma., 7 hours. Background pattern due to surface planes: (new) (101), ( $10\bar{1}$ ), ( $\bar{1}0\bar{1}$ ), and ( $\bar{1}01$ ), at  $\omega$  intervals of approximately  $75^\circ$  and  $105^\circ$ . Compare with theoretical background, Fig. 7.

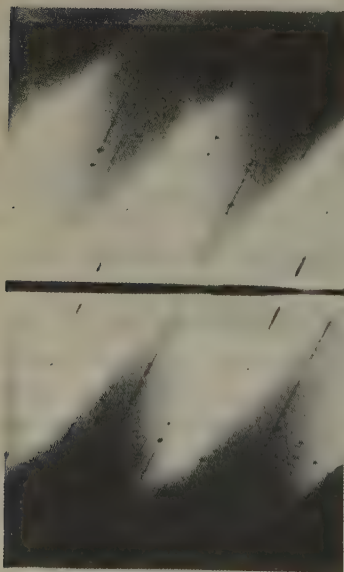


Fig. 10.

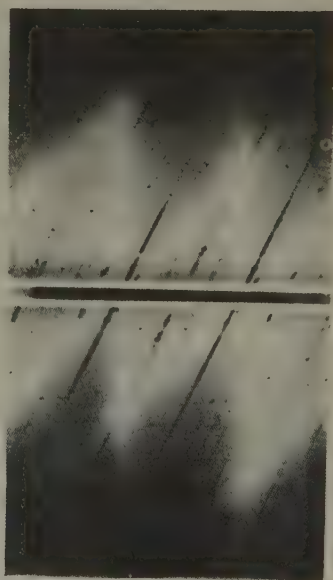


Fig. 11.

crystal. Extreme absorption and scattering of the incident ray occurs in the immediate region of the surface of incidence. The scattered radiation reaches the film in the hemispherical solid angle above the crystal surface, while the film in the other hemisphere is in the shadow of the crystal body and is therefore effectively shielded from scattered radiation. The geometry of this effect is thus the same as that of surface reflections. The amount of background blackening produced by any one crystal face is proportional to the area of the face included in the X-ray beam.

The positions and shapes of the separate parallelograms of surface reflection patterns are quantitatively dependent on the distribution of crystal faces in the experimental crystal, and the same is true of the visible background patterns. It follows that, given a composite background pattern, it is possible to easily deduce the  $\omega$  and  $\varrho$  co-ordinates of every crystal face giving rise to a blackened parallelogram area. A rearrangement of (6) gives

$$\varrho = \tan^{-1} \left( \frac{\tan \mu}{\sin \delta} \right). \quad (7)$$

For the normal beam technique

$$\mu_{\perp} = \sin^{-1} \zeta \quad (8)$$

and for the equi-inclination technique

$$\mu_{\beta} = \sin^{-1} (\zeta/2). \quad (9)$$

Substituting the appropriate value of from (8) or (9) in (7) gives for normal beam technique:

$$\varrho_{\beta=90} = \tan^{-1} \left( \frac{\tan \sin^{-1} \zeta}{\sin \delta} \right) \quad (10)$$

for equi-inclination technique:

$$\varrho_{\beta=\mu} = \tan^{-1} \left( \frac{\tan \sin^{-1} (\zeta/2)}{\sin \delta} \right). \quad (11)$$

With the aid of the appropriate instrumental constants, the two-circle goniometer co-ordinates of each crystal face are easily determined from background patterns,  $\omega$  being derived from a direct film measurement, and  $\varrho$  from (7) or from (10) or (11). This suggests that ordinary two-circle goniometry might be carried out with the aid of background patterns. Such a method would have the advantage that the relative amount of blackening of the parallelograms would indicate the relative

areal development of the face. Possible applications of this kind of goniometry would be to:

a) The goniometry of crystals whose faces are optically too imperfect to give rise to suitable reflections on a reflection goniometer. A particular instance of this might be found in pseudomorphs.

b) The goniometry of crystals whose faces are too small to give suitable optical reflections.

c) The goniometry of crystals enclosed within others, and thus unavailable to ordinary optical goniometric methods. It would be theoretically possible to determine the surface morphology of minute regularly arranged inclusions, for example, hematite in feldspar<sup>1</sup>).

---

1) Olaf Andersen, On aventurine feldspar; Amer. J. Sci. 40 (1915) 351.

Received 23 December 1937.



# The Interpretation of Laue Photographs in Terms of the Reciprocal Lattice.

By Carleton C. Murdock,

Physical Laboratory, Cornell University, Ithaca, N.Y.

The advantages offered by the reciprocal lattice in the interpretation of X-ray diffraction data were first discussed by Ewald<sup>1)</sup>. Reciprocal lattice methods are now in general use for the interpretation of rotation and oscillation photographs<sup>2)</sup> but certain details of their application to the Laue method seem not to be widely known.

A gnomonic projection of the Bragg planes of a crystal may be easily constructed from the Laue photograph by graphical methods<sup>3)</sup><sup>4)</sup><sup>5)</sup> and between this projection and the reciprocal lattice of the crystal there exists a simple geometrical relation<sup>6)</sup>. By the definition of the gnomonic projection each point of the projection is the intersection with the projection plane of a line through the origin perpendicular to the family of Bragg planes responsible for the corresponding spot on the photograph. By the definition of the reciprocal lattice, the corresponding lattice point lies also on this perpendicular. Thus the gnomonic projection is the projection of the points of the reciprocal lattice of the crystal upon the projection plane by straight lines through the origin.

Let  $IO$  (Fig. 1) be the line of incidence of X-rays. It is perpendicular to the plane of the photographic plate and to the projection plane,  $A'B'$ , which it intersects at  $C'$ .  $O$  is the origin for the gnomonic projection and the distance,  $OC'$ , is taken as the unit of length for all measurements on the projection plane. In the following discussion this length will be called the projection unit. Consider the reciprocal lattice of the crystal constructed to some arbitrary scale with the point  $O$  as origin so that if  $P$  (Fig. 1a) is any point,  $hkl$ , of the reciprocal lattice, the line  $\overline{OP} = K^2/d_{hkl}$  in which  $d_{hkl}$  is the spacing of the Bragg planes whose indices are  $hkl$  and  $K^2$  is the scale constant. Then  $P'$ , the intersection of  $OP$  with the projection plane, is the gnomonic projection of the Bragg

1) P. P. Ewald, Z. Kristallogr. 56 (1921) 429.

2) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. London (A) 113 (1926) 417.

3) R. W. G. Wyckoff, Amer. J. Sci. 50 (1920) 317: "The Structure of Crystals". New York (1931), pp. 126—140.

4) M. J. Huggens, J. Optical Soc. Amer. 14 (1927) 55.

5) G. L. Clark and S. T. Gross, Science 86 (1937) 272.

6) P. P. Ewald, "Kristalle und Röntgenstrahlen". Berlin (1923); (a) p. 258.

planes,  $hkl$ . Any zone line  $[uvw]$  in the crystal lattice determines a family of layer planes in the reciprocal lattice in which all the points,  $P$ , lie and those points which lie in any layer plane form a surface net. In indexing the spots on a gnomonic projection it is customary to draw on the projection plane the lines of a net which is the projection through  $O$  of the net in the first layer plane. If a similar construction were made for the  $m^{\text{th}}$  layer plane the result would be a net such that every  $m^{\text{th}}$  line would coincide with a line of the net projected from the first layer plane. In general  $m^{\text{th}}$  order points of the  $m^{\text{th}}$  layer plane project into the intersections of the net lines as projected from the first layer plane. The other points of the  $m^{\text{th}}$  layer plane project to points between these line intersections. The positions of these points with respect to the lines constructed makes it possible to identify the layer plane of many of them by inspection. This is illustrated in Figs. 2 and 3. The relation between the reciprocal lattice and the gnomonic projection is such that one may consider the latter as a pinhole photograph of the former with the pinhole at the origin. With this in mind one can learn to visualize the lattice when looking at the projection.

If we construct through  $O$  a sphere whose center lies on the line  $IO$  and whose radius is  $K^2/\lambda$  in which  $\lambda$  is any X-ray wavelength present in the incident beam, such points of the reciprocal lattice as lie on the surface of the sphere, and only such points, correspond to families of Bragg planes in the crystal which are in position to reflect the X-rays of wavelength  $\lambda$ . This sphere is called by Ewald<sup>1) 2)</sup>, "die Ausbreitungskugel" and by Bernal<sup>3)</sup>, "the sphere of reflection". The continuous radiation used in making a Laue photograph includes X-rays of all wavelengths,  $\lambda$ , greater than a limiting value,  $\lambda_0$ , which is determined by the relation  $V\lambda_0 = ch/e$  like c. g. s. units = 12.36<sup>4)</sup> Kilovolt Å. If the

1) P. P. Ewald, Ann. Physik 54 (1917) 537.

2) P. P. Ewald, "Kristalle und Röntgenstrahlen. Berlin (1923); p. 254.

3) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. London 113(A) (1926) 117.

4) Because of the discrepancies in the values of  $h/e$  as determined by various experimental procedures\*), it is best to compute this constant for the present purpose from X-ray data.  $V\lambda_0 = 2d(V \sin \theta_0) = 2 \times 3.0356^{**}) \times 2.036^{***}) = 12.361$  in which  $d$  and  $\theta_0$  are in reference to the cleavage plane of calcite. The value of  $d$  here used is computed from ruled grating and dispersion data. If it is desired to express results in terms of Siegbahn's wave length scale, the value  $d = 3.0290$  should be used giving  $V\lambda_0 = 12.334$ .

\*) R. T. Birge, Nature 137 (1936) 187.

\*\*\*) J. A. Bearden, Physic. Rev. (2) 48 (1935) 385.

\*\*\*) P. Kirkpatrick and P. A. Ross, Physic. Rev. (2) 51 (1937) 529.

sphere shown in Fig. 1 with center at  $C$ , has a radius  $K^2/\lambda_0 = K^2V/12.36$  the spheres of reflection corresponding to wavelengths present in the incident X-ray beam all lie inside this sphere and fill the volume it encloses. All reciprocal lattice points lying within this sphere and no others correspond to Bragg planes which are in positions to produce principal diffraction maxima. If the crystal is mounted so that the X-rays are incident along a zone line,  $[uvw]$ , the layer planes in the reciprocal lattice which correspond to this zone will be perpendicular to the line  $IO$ . The line,  $AB$ , Fig. 1a, is the trace of one of these layer planes. The plane intersects the sphere,  $C$ , in a circle within which all the reciprocal lattice points of that layer which are represented on the

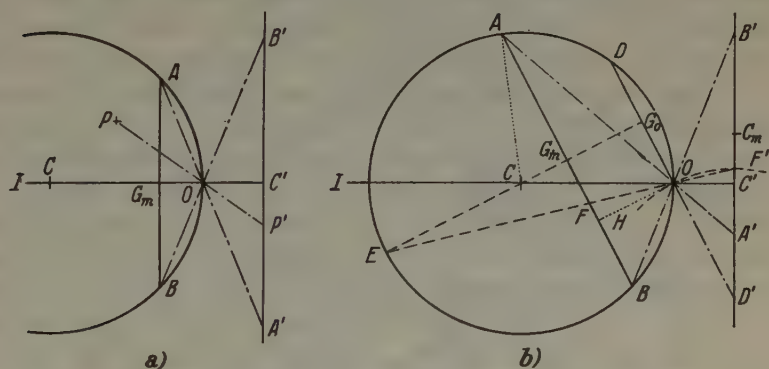


Fig. 1.

Laue photograph lie. The circle,  $AB$ , and the point,  $O$ , determine a right circular cone whose intersection with the plane of projection is a circle,  $A'B'$ , with center at  $C'$ . Within this circle must lie all the points of the gnomonic projection which correspond to the reciprocal lattice points of the layer,  $AB$ . Thus there may be drawn on the gnomonic projection a family of concentric circles such that the projections of all first layer points lie inside the largest, the projections of all second layer points inside the next, etc.

In Fig. 1a,  $\overline{OA} = \overline{OA'} \times \overline{OG_m}/\overline{OC'}$  and also  $\overline{OA}^2 = 2\overline{OC} \times \overline{OG_m}$ . By eliminating  $\overline{OA}$  between these equations and substituting  $K^2/\lambda_0$  for  $\overline{OC}$ , 1 for  $\overline{OC'}$ ,  $(r_m^2 + 1)$  for  $\overline{OA'}^2$  and  $K^2m d^*$  for  $\overline{OG_m}$  one obtains

$$r_m^2 + 1 = 2/m d^* \lambda_0. \quad (1)$$

in which  $r_m (= \overline{C'A'})$  is the radius of the circle in the gnomonic projection plane corresponding to the  $m^{\text{th}}$  layer plane and  $K^2 d^*$  is the spacing of the  $uvw$  layer planes in the reciprocal lattice. With respect

to the crystal lattice  $d^*$  is the reciprocal of the magnitude of the vector,  $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$  in which  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ , and  $\mathbf{c}$  are the primary vectors of the lattice. The family of concentric circles shown in Fig. 2 are determined by Eq. (1), giving  $m$  the values 1, 2, 3, and 4 and assuming a value of  $d^*\lambda_0$  consistent with the location of the points of the gnomonic projection.

In the general case the crystal is not placed so that the incident X-ray beam is along a zone axis and no family of layer planes of the

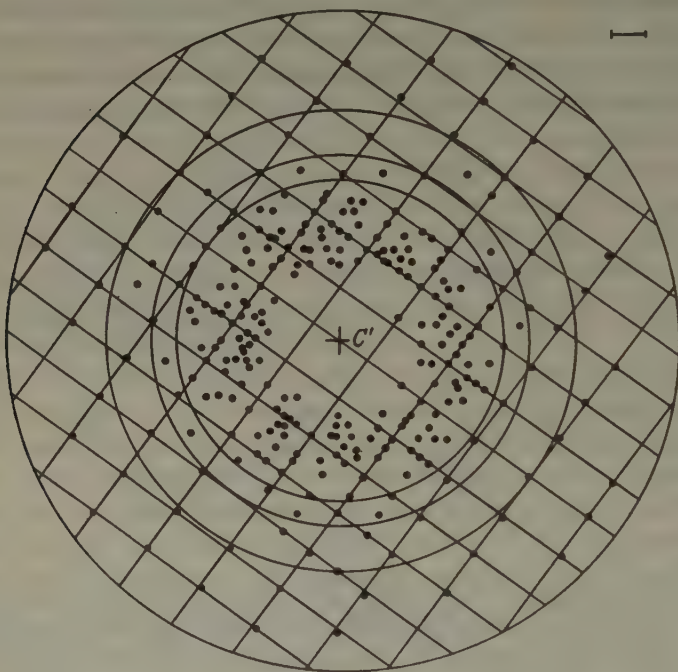


Fig. 2.

reciprocal lattice will be perpendicular to the line  $IO$ . Consider a zone whose line lies in the plane of Fig. 1b and makes an angle  $\delta$  with the line of the incident beam,  $IO$ . Let  $DO$  be the trace of the zero layer plane and  $AB$  that of the  $m^{\text{th}}$  layer plane corresponding to this zone. Then  $DO$  will intersect the line  $A'B'$  at  $D'$  so that angle  $\overline{A'D'O} = \delta$ . The intersection of the  $m^{\text{th}}$  layer plane with the sphere is a circle,  $AB$ , with its center at  $G_m$ . This circle and the point  $O$  determine a right elliptical cone with the minor axis of the ellipse in the plane of the figure. This cone intersects the projection plane in a curve passing through points  $A'$  and  $B'$  such that all those points of the gnomonic



projection which correspond to  $m^{\text{th}}$  layer points of the reciprocal lattice must lie within the curve.

Draw the straight line  $G_0 G_m C$  and extend it to intersect the sphere at  $E$ .  $G_0 E$  is perpendicular to the layer planes and is therefore parallel to the corresponding zone line. The angle  $\overline{G_0 C O} = \delta$ . Draw the straight line  $EO$  intersecting  $AB$  at  $F$  and  $A'B'$  at  $F'$ .  $E$  bisects the arc,  $AEB$ , and therefore  $OE$  bisects the angle,  $AOB$ . This is the angle subtended at the apex,  $O$ , of the right elliptical cone by the minor axis of the ellipse cut by the cone at a right section. It follows that  $OE$  is the axis of the cone. Since the triangle  $COE$  is isosocles, the lines  $CE$  and  $CO$  make equal angles with  $EO$ . Thus the normals to the planes  $AB$  and  $A'B'$  make equal angles with the axis of the elliptical cone in the plane of the minor axis of the ellipse. It follows that since the intersection of the cone with the plane  $AB$  is a circle, its intersection with plane  $A'B'$  must also be a circle. Thus, in the general case, as in the case,  $\delta = 0$ , a family of circles may be drawn in the plane of projection such that the projections of reciprocal lattice points belonging to any layer plane lie within the corresponding circle. These circles are the intersections with the plane of a family of elliptical cones all of which have the same axis which intersects the plane at  $F'$ . When  $\delta \neq 0$ , the center of the  $m^{\text{th}}$  circle is not at  $C'$  but at point,  $C_m$ , whose position depends upon  $m$  and the circles are therefore eccentric.

We can express the radius,  $r_m = \overline{C_m B'}$ , and the eccentricity,  $s_m = C_m C'$  of the  $m^{\text{th}}$  circle in terms of the radius of the sphere,  $\overline{CA} = K^2/\lambda_0$ , and of the distance of the plane,  $AB$ , from the origin,  $\overline{OH} = \overline{G_0 G_m} = K^2 m d^*$ . The angles  $\overline{CEF}$ ,  $\overline{COF}$ ,  $\overline{FOH}$ , and  $\overline{C'OF'}$  are equal and have the value  $\delta/2$ . Let  $\varepsilon$  represent the value of one of the equal angles  $\overline{AOF}$ ,  $\overline{A'OF'}$ ,  $\overline{BOF}$ ,  $\overline{B'OF'}$ . Then angle  $\overline{AOH} = \varepsilon + \delta/2 = \overline{B'OC'}$ , angle  $\overline{BOH} = \varepsilon - \delta/2 = \overline{A'OC'}$ , and the right triangles  $AOH$  and  $BOH$  are respectively similar to the triangles,  $B'OC'$  and  $A'OC'$ .  $FF'$  makes equal angles with  $BA$  and  $A'B'$  and the right triangle  $OFH$  is similar to  $OF'C'$ . Since  $OC'$  is the projection unit we may write

$$\begin{aligned} K^2 m d^* &= \overline{OH}/\overline{OC'} = \overline{HB}/\overline{C'A} = \overline{HA}/\overline{C'B} = \overline{AB}/\overline{A'B'} \\ &= \overline{G_m A}/\overline{C_m B'} = \overline{G_m H}/\overline{C_m C'}. \end{aligned}$$

Since

$$\begin{aligned} \overline{G_m H} &= \overline{G_0 O} = \overline{CO} \sin \delta = (K^2/\lambda_0) \sin \delta \quad \text{and} \quad s_m = \overline{C_m C'}, \\ s_m &= \sin \delta / m d^* \lambda_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Since

$$\overline{G_m A}^2 = \overline{CA}^2 - (\overline{CG_0} - \overline{G_m G_0})^2 = (K^2/\lambda_0)^2 - [(K^2/\lambda_0) \cos \delta - K^2 m d^*]^2$$

and  $r_m = \overline{C_m B'}$ ,

$$\begin{aligned} r_m^2 + 1 &= 2 \cos \delta / m d^* \lambda_0 + \sin^2 \delta / (m d^* \lambda_0)^2 \\ &= 2 \cos \delta / m d^* \lambda_0 + s_m^2. \end{aligned} \quad (3)$$

When  $\delta = 0$ ,  $s_m = 0$  and Eq. (3) becomes identical with Eq. (1). When  $\delta$  is so small that  $\delta^2$  is negligible compared with unity, Eq. (3) becomes

$$r_m^2 + 1 = 2 / m d^* \lambda_0 + s_m^2, \quad (4)$$

which differs from Eq. (1) only by the addition of a small correction  $s_m^2 = \delta^2 / (m d^* \lambda_0)^2$ . This form of the equation is frequently useful.

When the value of the product  $d^* \lambda_0$  is known Eqs. (1) to (4) make possible the accurate construction of the circles. In practice the value of  $d^* \lambda_0$  is frequently not known.

If we eliminate  $m d^* \lambda_0$  between Eqs. (2) and (3) we obtain

$$r_m^2 + \csc^2 \delta = (s_m + \cot \delta)^2. \quad (5)$$

Consider a sphere drawn through the point  $O$  with center at  $D'$ . Since angle  $\overline{F'OD'} = \overline{OFH} = \overline{OF'C'}$ , the triangle  $D'OF'$  is isosceles and the sphere passes through  $F'$ , the intersection of the common axis of the right elliptical cones with the plane of projection. The radius of this sphere,  $\overline{D'O} = \csc \delta$  and the distance of its center from that of the circle corresponding to the  $m^{\text{th}}$  layer plane,  $\overline{C'_m D'} = s_m + \cot \delta$ . If we connect the intersection of the sphere and the  $m^{\text{th}}$  circle to their respective centers,  $D'$  and  $C'_m$ , the triangle thus formed in the plane of projection is by equation (5) a right triangle. Thus all the circles,  $C'_m$ , intersect the sphere orthogonally. We will designate the intersection of this sphere with the plane of projection as the orthogonal circle. Given the orthogonal circle and the center,  $C'_m$  the circle corresponding to the  $m^{\text{th}}$  layer plane may be drawn using the construction for the tangent from an external point to a circle.

By Eq. (2) the product  $m s_m$  is independent of  $m$  or

$$s_m = s_1 / m. \quad (6)$$

Since  $s_m$  is the length,  $\overline{C'_m C'_m'}$ , the center of the circle corresponding to each layer plane may be located, if the positions of the points  $C'$  and  $C'_m'$  are known. Thus Eqs. (5) and (6) make it possible to construct the family of circles if the orthogonal circle, the center of the projection and the center of one of the circles of the family are given.

Fig. 3 shows a gnomonic projection constructed graphically from a Laue photograph of a crystal. The six spots near the bottom of the figure are zero layer plane spots of a zone line nearly parallel to the

incident beam. The intersection of the zero layer plane of this zone with the projection plane is represented by the line  $MN$ . The two families of converging straight lines are the projection of the first layer plane net. Their points of convergence must lie on the projection of the zero layer plane,  $MN$ . This condition generally furnishes the most

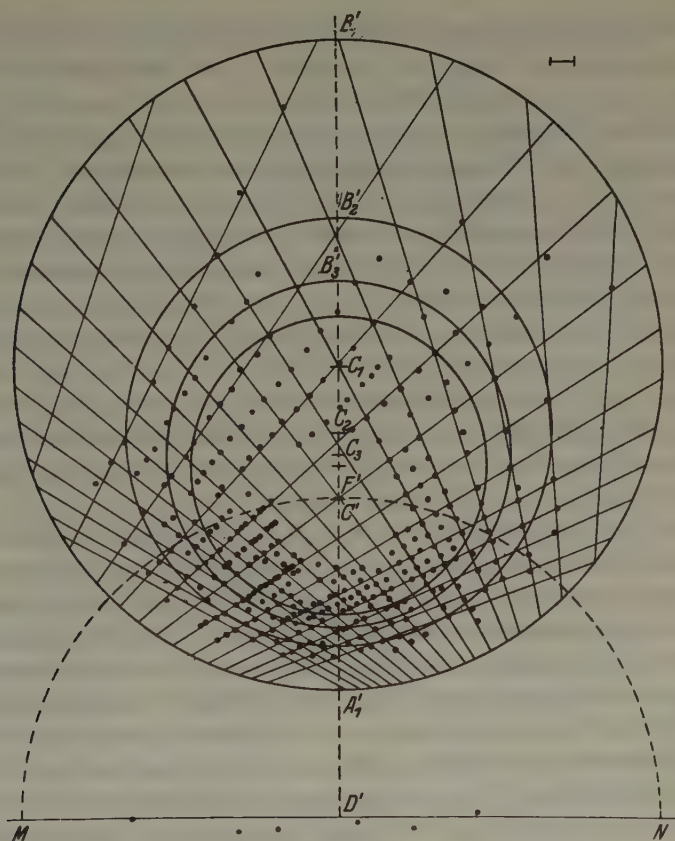


Fig. 3.

accurate method of locating the line,  $MN$ , since the spots on this line are few in number and are located less accurately by the graphical methods of determining the gnomonic projection from the Laue photograph than are the spots nearer  $C'$ .

$C'D'$ , the normal to  $MN$ , through the center of the projection,  $C'$ , is the trace of the plane of Fig. 1 b. The length of the line  $C'D'$  measured in terms of the projection unit (shown at the upper right corner of the

figure) gives  $\cot \delta = 13.2$ , from which  $\delta = 4^\circ 20'$ . The orthogonal circle,  $MF'N$ , with center at  $D'$  and radius,  $\csc \delta = 13.24$ , is shown by the dash line. It may be constructed without the computation of  $\delta$  by passing a perpendicular to  $C'D'$  through  $C'$ . The intersections of the orthogonal circle with this perpendicular must be at a unit distance from  $C'$ .

The circle,  $C_1$ , passing through  $A'_1$  and  $B'_1$  must enclose all the projection points for which  $m > 0$  which in this case includes all but the six points on the line,  $MN$ , for which  $m = 0$ . Its center,  $C_1$ , must lie on the line  $D'C'$  and it must be orthogonal to the circle,  $MF'N$ . These conditions are not sufficient to uniquely determine the circle. However, it is easy to find a point on the line  $D'C'$  such that the family of circles drawn by the construction previously described complies with the condition that each circle must enclose all points of the projection which are known to belong to its layer plane. In general the circles actually constructed are made as small as possible and still meet this condition. In Fig. 3 the circle corresponding to the second layer plane barely encloses a projection point which because of its position in the center of one of the quadrilaterals of the net is obviously a second layer point. In the case shown by Fig. 2, it also happens that a second layer point determines the size of the circles drawn.

Eqs. (2) and (3) define the locus of those positions on the projection plane such that corresponding spots on the Laue photograph are produced by a particular wavelength,  $\lambda_0$ . Eqs. (5) and (6) define such a locus for any unspecified wavelength. The method of construction of the circles of Figs. 2 and 3 specifies this wavelength as that corresponding to the point of the projection through which one of the circles was drawn. This wavelength,  $\lambda_1$ , is the least of the values of wavelength which severally correspond to those projection points whose layer planes are definitely determined. If one substitutes  $\lambda_1$  for  $\lambda_0$  in Eqs. (2) and (3) one obtains the equations of the circles as constructed and a value of  $r_m$  or  $s_m$  as measured on the drawing determines the value of the product  $(d^*\lambda_1)$ .

$$d^* = \{(d^*\lambda_1)/\lambda_0\} \{\lambda_0/\lambda_1\} \leq (d^*\lambda_1)/\lambda_0. \quad (7)$$

The ratio  $\lambda_0/\lambda_1$  must be less than one and if there are a large number of spots on the photograph it will not be much less. It cannot be equal to one as that would require the spot of wavelength,  $\lambda_1$ , to have zero intensity.

The reciprocal of  $d^*$  is the magnitude of the vector,  $|\mathbf{r}|$ , which specifies the position of the point  $uvw$  in the crystal lattice. Thus if the peak



potential of the X-ray tube is known an upper limiting value of  $|r|$  can be computed from measured lengths on the projection.

$$|r| > \lambda_0 s_1 \csc \delta. \quad (8)$$

When  $\delta = 0$ , this becomes

$$|r| > \lambda_0(\tau_1^2 + 1)/2. \quad (9)$$

When  $\delta$  is small the computation can be more accurately made by the approximate relation,

$$|r| > \lambda_0(\tau_1^2 - s_1^2 + 1)/2. \quad (10)$$

This computation of a lower limiting magnitude for the vector  $ua + vb + wc$  is analogous to the determination of the magnitude of a crystal lattice vector from the spacing of the layer lines of an oscillation photograph. In the oscillation method an absolute measure of the magnitude of the vector is obtained in terms of the wavelength of the monochromatic radiation used when the axis of oscillation is the zone line  $[uvw]$ . In the Laue method a limiting value is determined in terms of the lower wavelength limit,  $\lambda_0$ . It is convenient to have the incident X-ray beam coincident with the zone line, but not necessary. Several families of circles may be constructed on a gnomonic projection corresponding to the layer planes of different zones and limiting values of  $|r|$  may be determined for each zone.

In Fig. 3 the line  $MN$  has been arbitrarily chosen as the trace of the zero layer plane. This is in effect choosing the zone in terms of which the pattern is to be studied. It is generally desirable to choose a zone whose zero layer trace lies far from the center of projection in which case the incident beam makes a small angle,  $\delta$ , with the zone line. Often the zero layer intersection line lies entirely outside the projection since  $\delta$  is so small that no zero layer spots are recorded on the photograph. In this case the length and direction of line  $C'D'$  of Fig. 3 are determined from the points of convergence of the lines of the first layer plane net which will be nearly parallel. It is in this case that Eqs. (4) and (10) are useful.

It frequently occurs that the zones corresponding to small values of  $\delta$  are not the important zones of the lattice, one or more of which may have the traces of their zero layer planes lying relatively near to the center of the projection. If such a zone is chosen as the basis of the analysis, circles corresponding to negative as well as positive values of  $m$  occur. In the graphical construction the circles corresponding to negative values of  $m$  are also orthogonal to the orthogonal circle. The centers  $C_m$  and  $C_{-m}$  lie at equal distances from  $C'$  but on opposite sides

of  $D'$ . When the numerical value of  $m$  becomes so large that the center of the circle lies inside the orthogonal circle it is no longer possible to carry out the construction but circles thus forbidden have no physical significance. This applies to both positive and negative values of  $m$ .

Any straight line drawn through two or more projection points is the trace of the zero layer plane of a zone, viz., the zone common to the Bragg planes corresponding to the points on the line. The principal zones are characterized by having the region in the immediate neighborhood of this line free from projection points other than those which define the line itself. This is because the layer planes of these zones have relatively large values for their spacing,  $K^2d^*$ . When the trace of the zero layer plane of a principal zone lies within a few projection units of the center of the projection one can frequently see clearly outlined by the nearest projection points the arcs of the  $m = 1$  and  $m = -1$  layer plane circles. By estimating the smallest possible value of the eccentricity of these arcs,  $s_1$  and  $s_{-1}$ , and measuring the radius of the orthogonal circle,  $\csc \delta$ , fairly accurate limiting values of  $|r|$  can be obtained by Eq. (8) without detailed construction. The direction of the zone vector  $r$  relative to the direction of the incident X-ray beam is determined by the angle  $\delta$  measured from the projection plane in the plane through  $C'$  normal to the trace of the zero layer plane. A preliminary inspection of several zones of a gnomonic projection may yield considerable information regarding the crystal lattice. For this purpose it is convenient to construct a circle with center at  $C'$  and radius equal to the projection unit. The orthogonal circle for any zone intersects this circle on a line through  $C'$  parallel to the trace of the zero layer plane of the zone. The circle is itself the orthogonal circle for any zone whose zero layer plane trace passes through  $C'$ .

When the first layer net lines have been drawn on the gnomonic projection of a Laue photograph taken with the incident X-ray beam parallel to the zone line as in Fig. 2, the geometrical shape of a unit cell of the crystal is completely determined<sup>1</sup>). The reciprocal lattice scale constant,  $K^2$ , is an arbitrary constant to which may be given any convenient value. If  $K^2 = 1/d^*$ , the net lines on the gnomonic projection are a full sized representation of those in the first layer plane. To this scale the origin of the reciprocal lattice lies on the normal to the plane through  $C'$  at a distance equal to the unit of projection. Through the origin lies the zero layer plane containing an identical

1) E. Schiebold, "Die Laue Methode". Leipzig (1932), p. 73.

net with lines parallel to those on the projection plane. Two parallelograms in the zero and first layers respectively determine a parallelepiped which is a unit cell of the reciprocal lattice. Two sides of a parallelogram on the projection and a line from a corner of this parallelogram to the origin are primary vectors of the reciprocal lattice to scale  $K^2 = 1/d^* = |\mathbf{r}|$ . A simple transformation<sup>1)</sup> gives the primary vectors of the crystal lattice if  $|\mathbf{r}|$  is known. In any case the relative values and directions of the primary vectors are determined. An examination of Fig. 2 by this procedure shows that the lattice is cubic with the incident X-ray beam parallel to a  $[110]$  zone. The size of the projection unit is shown by the line in the upper right hand corner of the figure.

In the general case,  $\delta \neq 0$ , the projection of the first layer net will consist of quadrilaterals which are not parallelograms. By the use of the rotation net<sup>2)3)</sup> the first layer plane net for the case  $\delta = 0$  can be graphically constructed and the shape of the unit cell determined as above.

The Laue method has the disadvantage that it does not determine the absolute values of the cell dimensions. For this it must be supplemented by a density measurement or a diffraction experiment using monochromatic X-rays. The method is useful in determining the orientation of a crystal, its Laue symmetry, the shape and approximate dimensions of the unit cell, and the space group. Much of this information can be obtained at the expense of little labor from one or two photographs such as might be made for the purpose of properly adjusting a crystal preliminary to an oscillation or spectrometer experiment.

The large number of spots having complicated indices and the ease with which they can be accurately indexed make such photographs very valuable for the purpose of space group determination. Spots which are produced by the superposition of two or more orders must not be used for this purpose and the construction of the circles of Eqs. (1) to (4) is particularly useful as giving the outer boundary of the area within which the projection points corresponding to each layer plane may occur.

Wyckoff<sup>4)</sup> has pointed out the advantage of limiting the range of X-ray wavelengths to one octave. This may be accomplished by

1) "International Tables for the Determination of Crystal Structures", p. 69.

2) H. Hilton, *Mineral. Mag.* **14** (1904) 48.

3) R. W. G. Wyckhoff, *Amer. J. Sci.* **50** (1920) 317; "The Structure of Crystals". New York (1931), pp. 140—142.

4) R. W. G. Wyckoff, *Amer. J. Sci.* **50** (1920) 317; "The Structure of Crystals", New York (1931), p. 147.

causing the incident beam to pass through enough absorbing material of relatively low atomic number to make radiation of wavelengths greater than  $2\lambda_0$  ineffective. Useful advantage may be taken of the abrupt decrease in the sensitivity of the photographic plate at the  $K$  absorption limit of silver ( $0.485 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>). If the conditions of the experiment have been so carefully controlled that one is sure that all effective radiation lies in the range,  $\lambda_0$  to  $2\lambda_0$ . The circles of Eqs. (1) to (4) define the inner as well as the outer bounds of the area in which projection points corresponding to a layer plane may occur. First layer points all lie between the first and second circles, second layer points between the second and fourth circles. In general  $m^{\text{th}}$  layer points all lie between the  $m^{\text{th}}$  and the  $(2m)^{\text{th}}$  circles. Between the first and third circles no superposition of orders occurs. Inside the third circle there is superposition of orders at the intersection of the lines representing the projection of the first layer plane net (i. e. the lines shown in Figs. 2 and 3). In general inside the  $(3m)^{\text{th}}$  circle superpositions will occur at points which are geometrically the projections of reciprocal lattice points of the  $m^{\text{th}}$  layer plane.

These specifications are very useful in space group determination but the experimental conditions are sometimes difficult to realize without greatly increasing the time of exposure. The walls of the X-ray tube and the air will always absorb very long wavelength radiation so as to make it ineffective. It is useful if one can determine a value  $\lambda_m = f\lambda_0$ , such that it is certain that no spots on the photograph are formed by radiation having wavelength greater than  $\lambda_m$ . The equations obtained by substituting  $f\lambda_0$  for  $\lambda_0$  in Eqs. (1) to (4) give a family of circles which determine the inner bounds of the projection points for the  $m^{\text{th}}$  layer. When  $f$  is an integer these circles are superimposed upon circles of the family determining the outer bounds as in the case discussed above in which  $f = 2$ . It is generally not worth while to draw the inner bounds circles when  $f > 3$ .

1) P. P. Ewald, "Kristalle und Röntgenstrahlen", Berlin (1923); p. 116.

Received 2<sup>nd</sup> January 1938.



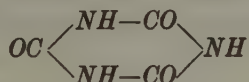
# Die Kristallstruktur der Cyanursäure ( $HCNO$ )<sub>3</sub>.

Von E. H. Wiebenga (Amsterdam) und N. F. Moerman † (Eindhoven).

**Zusammenfassung:** Es wurde die Kristallstruktur der wasserfreien Cyanursäure bestimmt. Es zeigt sich, daß das Gitter aus ebenen Ringmolekülen ( $HCNO$ )<sub>3</sub> aufgebaut ist.

Das Molekül hat eine zweizählige Achse und die Abstände  $C-N$  im Ring sind innerhalb der Fehlergrenze ( $\sim 0,06$  Å) einander gleich. Die Abstände  $C-N$  (1,36 Å) und  $C-O$  (1,28 Å) machen es wahrscheinlich, daß zwischen der Struktur mit nur einfachen Bindungen und zwei Strukturen mit abwechselnd einfachen und doppelten Bindungen im Ring eine Resonanz stattfindet. Wenn die drei Strukturen ungefähr gleichviel zu dieser Resonanz beitragen, sollen nach Pauling die Abstände  $C-N$  und  $C-O$  bzw. gleich 1,36 und 1,32 Å sein. Der intermolekulare Zusammenhang wird hervorgerufen durch Kräfte ( $\text{Hydrogen bonds}$ ), die je ein  $N$ -Atom eines Moleküls mit einem  $O$ -Atom eines anderen Moleküls verknüpfen.

In Zusammenhang mit der Kristallstrukturuntersuchung der heterocyclischen Verbindungen Trioxymethylen<sup>1)</sup> und Trithiomethylen<sup>2)</sup>, wobei innerhalb des Ringmoleküls nur einfache chemische Bindungen tätig sind (Sesselform der Moleküle), erschien es uns erwünscht, auch die heterocyclische Cyanursäure, der aus chemischen Gründen die Struktur



zugeschrieben wurde, zu untersuchen.

Über die wasserfreie Säure sind nur kristallographische Daten von Voit vorhanden<sup>3)</sup>. Er beschreibt die durch Kristallisation aus konzentrierter Schwefelsäure gewonnenen Kriställchen als tetragonale Quadratoctaeder.

Da die aus Schwefelsäure erhaltenen, allerdings sehr schönen Kristalle, wegen der anhaftenden Schwefelsäure an der Luft schnell trüb werden und in Pulver auseinanderfallen, wurden zu unserer Untersuchung Kristalle benutzt, die durch Sublimation der entwässerten Cyanursäure im Hochvakuum erhalten waren. Ein Kontrollversuch (Drehdiagramm) bewies die Identität der auf beide Weisen hergestellten Produkte. Die wasserklaren Kristalle haben oft die in Fig. 1 abgebildete Gestalt.

Es zeigte sich aus einigen Drehdiagrammen, daß die kleinsten Identitätsabstände in drei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen ge-

1) N. F. Moerman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 161.

2) N. F. Moerman und E. H. Wiebenga, Z. Kristallogr. 97 (1937) 323.

3) Voit, Liebigs Ann. Chem. 132 (1864) 222.

gefunden wurden. Die Diagramme ließen sich unter Annahme einer rhombischen Zelle mit den Kantenlängen

$$a = 7,90 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b = 6,74 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad c = 9,04 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

indizieren. Die hieraus berechnete Anzahl der Moleküle pro Zelle ergibt sich zu  $\frac{6,06 \times 10^{23} \times 7,90 \times 6,74 \times 9,04 \times 10^{-24} \times 1,768}{129,05} = 4,00$ . Die Indizierung der Flächen in Fig. 1 bezieht sich auf diese rechtwinklige Zelle.

Aus den Achsenlängen berechnet sich für die Winkel:

Winkel zwischen	Berechnet	Gemessen v. Voit	Berechnet n. Voit
(100) und (101)	138° 48'	138° 37'	138° 37'
(100) » (430)	138 41	138 37	138 37
(100) » (110)	130 33	130 50	130 25
(100) » (230)	127 13	127 23	127 12
(101) » (101)	82 24	82 45	82 45
(430) » (430)	82 44	82 45	82 45
(110) » (110)	99 0	99 10	99 10
(230) » (230)	105 42	105 15	105 45

Daß eine tetragonale Deutung der Winkel möglich ist, ist dem Umstande, daß  $\frac{4}{3} \cdot 6,74 = 9,00 \approx 9,04$  ist, zu verdanken.

Schon die Spaltbarkeit und die optische Untersuchung zeigte aber, daß die Symmetrie nicht tetragonal und selbst nicht rhombisch sein kann.

Nach (101) ist nämlich eine sehr vollkommene Blattspaltung, nach (10 $\bar{1}$ ) kaum eine Spaltung vorhanden. In der Fläche (101) tritt eine Faserspaltung nach [10 $\bar{1}$ ] auf.

Die Cyanursäure erwies sich weiter als optisch zweiaxsig, die Hauptachsen des Indexellipsoids fallen aber nicht mit den Richtungen der kleinsten Identitätsabstände zusammen;  $n_a$  steht senkrecht zur Spaltfläche (101),  $n_c$  liegt in der Richtung der Faserspaltung [10 $\bar{1}$ ], während  $n_b$  in die Richtung der  $b$ -Achse fällt. Die Doppelbrechung ist negativ (Achsenwinkel  $2E \sim 70^\circ$ ).

Fig. 1.  
Cyanursäure,  
sublimiert im  
Hochvakuum.



Es wurden jetzt Sauteraufnahmen der Äquatorzonen der drei Achsen dargestellt. Die Aufnahmen um die  $a$ - und  $c$ -Achse zeigten nach Übertragung ins reziproke Gitter eine Symmetrie bezüglich der beiden Achsen des Gitters; die Aufnahme um die  $b$ -Achse jedoch zeigte eine solche Symmetrie nicht. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, ist hier nur eine Pseudosymmetrie bezüglich der beiden Diagonalen [101] und [10 $\bar{1}$ ] vorhanden, d. h. die Intensitäten der Reflexe sind symmetrisch verteilt, nicht aber die  $\sin^2\theta$ -Werte der Reflexe.

Die Symmetrie ist also monoklin, wobei innerhalb der Fehlergrenze  $\beta = 90^\circ$ .

Die systematischen Auslöschungen (aus Sauter- und Drehdiagrammen hervorgehend) sind:

$hkl$  nur mit  $h + k = 2n$  vorhanden, überdies  $h0l$  nur mit  $l = 2n$  vorhanden.

In Zusammenhang hiermit kommen nur die Raumgruppen  $C_s^4$  ( $C_c$ ) und  $C_{2h}^6$  ( $C2/c$ ) in Betracht. Wir haben 12 C-, 12 N- und 12 O-Atome in der Zelle unterzubringen. In  $C_{2h}^6$  steht uns dazu eine  $(8 + 4)$ -zählige Punkt-

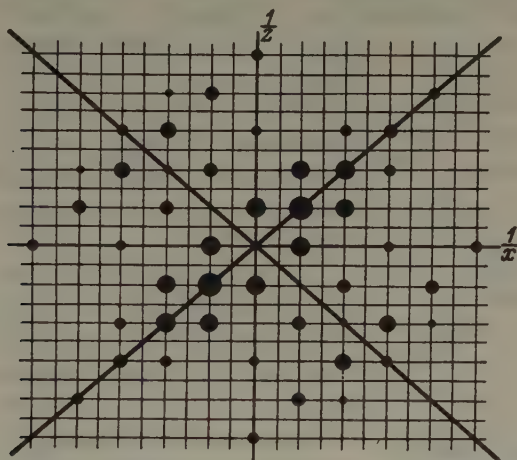


Fig. 2. Sauteraufnahme um die  $b$ -Achse, nach Übertragung ins reziproke Gitter.

lage zur Verfügung, während es in  $C_s^4$  nur 4-zählige Punktlagen gibt. Es liegt also auf der Hand, zuerst in  $C_{2h}^6$  eine die Intensitäten richtig wiedergebende Anordnung zu suchen, da die Anzahl der Parameter hier am geringsten ist.

Die vierzählige Punktlage in  $C_{2h}^6$  hat die Koordinaten:

$$0y\frac{1}{4}; 0\bar{y}\frac{3}{4}; \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}.$$

Die achtzählige:

$$xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}; x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}.$$

Der Strukturfaktor ist:

$$A = 8 \cos^2 2\pi(h + k)/4 \cos 2\pi(hx + lz + l/4) \cos 2\pi(ky - l/4)$$

$$B = 0.$$

Fangen wir mit der Projektion auf die  $XZ$ -Fläche an.

Da nur Reflexe  $h0l$  mit  $h = 2n$  und  $l = 2n$  vorhanden sind, sind in dieser Projektion beide Achsen der Zelle halbiert. Man sieht weiter auf allen Aufnahmen, daß, wenn  $hkl$  auftritt und  $lkh$  auch, die Intensitäten einander vollkommen gleich sind. Da dies selbst in sehr hohen Ordnungen erfüllt ist, beweist es streng, daß alle Atome in Flächen (101), bezogen auf die halbierten Achsen also in Flächen (202), angeordnet sein müssen.

In der Tat sind die geraden Ordnungen der Reflexe (101) weitaus die stärksten und haben in allen Ordnungen dieselbe Intensität (abgesehen von den Winkelfaktoren), während die ungeraden Ordnungen fehlen. Die Moleküle müssen also unbedingt eben gebaut sein, und projizieren sich linear auf die  $XZ$ -Fläche. (Für alle Koordinaten gilt  $x = \frac{1}{4} - z$ , für die Atome die sich in der vierzähligen Punktlage befinden ( $x = 0$ ) muß nämlich  $z = \frac{1}{4}$  sein.) (Fig. 3.)

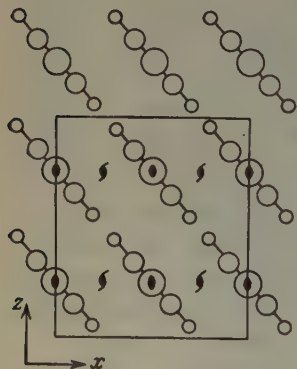


Fig. 3. Projektion senkrecht zu der  $XZ$ -Fläche.

Diese Projektion wird also durch insgesamt drei Parameter bestimmt. Gute Übereinstimmung wird erhalten für  $C$  auf  $x = 36^\circ$ ,  $N$  auf  $x = 36^\circ$  und  $O$  auf  $x = 68^\circ$  (siehe Tab. I).

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, muß das Molekül eine zweizählige Achse  $//b$  besitzen.

Die Struktur ist jetzt bestimmt bis auf Translationen in der Richtung der  $b$ -Achse ( $y$  Parameter).

Was die Projektion auf die ( $XY$ )-Fläche anbelangt, bemerken wir, daß die Länge der  $b$ -Achse (die mit dem Dipyre des Moleküls zusammenfällt) nur  $6,74 \text{ \AA}$  beträgt. Die Länge eines Moleküls ist also höchstens  $6,74 \text{ \AA}$ . Die intramolekularen Abstände  $C-N$  und  $C-O$  sind jedenfalls ungefähr gleich  $1,4 \text{ \AA}$ .

Die Abmessungen des Moleküls liegen also innerhalb enger Grenzen fest (Fig. 4).

Die Moleküle können jetzt noch in der Richtung der  $b$ -Achse verschoben werden, und zwar die Moleküle  $A$  und  $B$  (Fig. 5) im entgegengesetzten Sinn. Durch den charakteristischen Verlauf der  $0k0$ -Reflexe wird die Lage der Moleküle schon ungefähr festgelegt. Dieser Verlauf ist (abgesehen von dem kontinuierlichen Abfall) folgender:

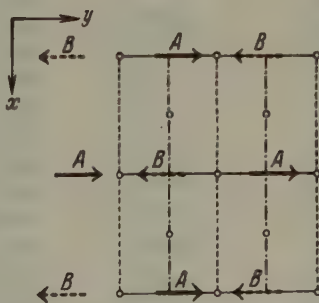
020 sst, 040 fehlt, 060 fehlt, 080 sschw, 0100 st.



Tab. I. Aufnahme um [040]. Äquator.

<i>hkl</i>	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> $\theta$		Int. Sauter		Int. ber. <sup>1)</sup>		Int. Drehk.	Int. ber. <sup>1)</sup>
	gem.	ber.	<i>h</i> 0 <i>l</i>	<i>h</i> 0 <i>l</i>	<i>h</i> 0 <i>l</i>	<i>h</i> 0 <i>l</i>	<i>h</i> 0 <i>l</i> + <i>h</i> 0 <i>l</i>	<i>h</i> 0 <i>l</i> + <i>h</i> 0 <i>l</i>
002	30	29	st		110		st	110
200	40	38	st		110		st	110
202	66	67	ssst	—	550	0,4	ssst	550
004	—	116	—		0		—	0
400	154	152	—		0			0
204		154	mst	m	14	7,2	mst	21,2
402	180	181	mst	m	14	7,2	mst	21,2
006	265	261	schw <sup>+</sup>		3,5			3,5
404		268	st	schw	110	2,3	st	112
206	302	299	—	—	0	2,3	schw	2,3
600	340	342	schw		3		schw	3
602	374	371	—	—	0	1,6	sschw	1,6
406	415	413	mschw	mst	2,9	48	mst	51
604	462	458	mschw	mst	2,9	48		51
008		464	schw		1,9		mst	1,9
208	503	502	—	m	0,4	40	mst	40
606	598	602	m	mschw	30	12	m <sup>+</sup>	42
800	608	608	mschw		3		mschw	3
408	619	616	—	schw	0	6	mschw	6
802	639	637	—	m	2	41	m <sup>+</sup>	43
804	725	724	—	schw	0	5		5
0010		725	mschw		42		m	42
2010	765	763	—	—	1,4	5	schw	6,4
608	813	806	—	—	2	1,6	schw	3,6
806	863	869	—	—	2	1,6	schw	3,6
4010	880	877	—	—	0,3	2,0	schw	2,3
1000	952	949	mschw		90		mst	90
1002	983	978	—	—	7	35	mst <sup>-</sup>	42

1) Berechnet nach der Formel  $I \sim \nu S^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin \theta}$  unter Berücksichtigung des Abfalls des Atomfaktors.

Fig. 4. Anordnung der Moleküle entlang der *b*-Achse.Fig. 5. Projektion senkrecht zu der *XY*-Fläche. *A* auf  $z = 1/4$ , *B* auf  $z = 3/4$ .

Die ganze Projektion wurde nun durchgerechnet mit den Parametern:

	$N$	$2O$	$2C$	$2N$	$C$	$O$
$y =$	$5^\circ$	$5^\circ$	$38^\circ$	$111^\circ$	$145^\circ$	$215^\circ$
$x =$	0	68	36	36	0	0

wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten erhalten wird (Tab. II).

Tab. II. Aufnahme um [001]. Äquator.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta$		Int. <sup>1)</sup>	Int. ber.
	gem.	ber.		
110	23	23	m	28
200	39	38	ast	110
020	55	52	ast	110
220	—	80	—	2
310	98	99	ast	88
130	127	127	ast	110
400	—	152	—	0
330	208	203	mschw	8,6
420		204	st	48
040		209	< schw	0,8
240	250	247	st	22
510		251	schw	4
150	340	336	sschw	2,2
600		342	schw	3
530	355	355	m	11
440		361	< schw	1,8
620	398	394	st	20
350	415	412	schw	6,4
710	480	469	schw	{ 3,6
060		478		
260	510	507	schw	5
640	566	551	st	{ 3,5
360		555		
550		564		
730	—	582	—	0,4
800	—	608	—	1,6
460	—	621	—	0,2
170	656	649	m	{ 10
820		660		
910	—	783	—	0
750	795	791	m	13
660	820	811	mschw	{ 0
840		817		

1) Festgestellt aus Drehkristall- und Sauteraufnahmen.

Tab. II. (Fortsetzung.)

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta$		Int.	Int. ber.
	gem.	ber.		
080	840	836	ssschw	2,4
280	884	874	m	0,8
570		877		9
930		887		4,6
1000	949	949	st	90
0100			mschw	120

Durch diese zwei Projektionen ist die Struktur bestimmt. Auch die Intensitäten der Reflexe  $0kl$  und der übrigen Reflexe ließen sich sehr gut mit diesen Parameterwerten darstellen (Tab. III, IV und V).

Tab. III. Aufnahme um  $[100]$ . Äquator.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta$		Int. <sup>1)</sup>	Int. ber.
	gem.	ber.		
002	30	29	sst	110
020	54	52	sst	110
021		59	m <sup>-</sup>	4,2
022	81	81	schw <sup>+</sup>	2
004	—	116	—	0
023	—	117	—	0,6
024	171	168	st	48
040	—	209	—	0,8
041	219	216	st	45
025	241	233	schw	3,3
042		238	st	22
006	260	261	mschw	3,5
043	275	274	mschw	3
026	313	313	st	20
044	321	325	schw	1,8
045	395	390	mschw	2,7
027	—	408	—	0
008	470	464	< schw	1,9
060		469	< schw	1,2
046		470	m	3,5
061		476	schw	2,6
062	503	498	m <sup>-</sup>	5
028	—	516	—	0,6
063	—	534	—	0
047	569	565	ssschw	0,8
064	—	585	—	0,2
029	—	639	—	0,2
065	655	650	m <sup>+</sup>	16
048	677	673	m <sup>-</sup>	15

1) Festgestellt aus Drehkristall- und Sauteraufnahmen.

Tab. III. (Fortsetzung.)

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta$		Int.	Int. ber.
	gem.	ber.		
0010	727	725	mst	40
066		730	< schw	0
0210		777	mschw	12
049	800	796	mschw	9
067	—	825	—	0,8
080	844	836	ssschw	2,4
081	—	843	—	0
082	870	865	ssschw	2,0
083	—	901	—	0,3
0211	935	929	mschw <sup>+</sup>	2
068		933		14
0410		934		0,4
084	955	952	mschw	12
0400			mschw	120

Tab. IV. Aufnahme um [010]. 1. Schichtlinie.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta$		Int. Drehkr. $h0l + h0l$	Int. ber.		Int. ber. $h0l + h0l$
	gem.	ber.		$h0l$	$h0l$	
110	22	23	m	14		14
111	32	30	sst	200	10	210
112	51	52	sst	8	120	128
113	88	88	st	8	30	38
310	97	99	st <sup>+</sup>	44		44
311	106	106	st <sup>-</sup>	3	20	23
312	127	128	m <sup>-</sup>	3	9	12
114	137	139	st	22	8	30
313	165	164	st	24	16	40
115	204	204	mst <sup>+</sup>	8	8	16
314	220	225	mschw	1	4	5
510	257	251	mst	3,7		3,7
511		258		4	4	8
512		280		8	3,3	11,3
315	280	280	mst	0,6	0,6	1,2
116		284		3	3	6
513	—	316	—	0,6	0,6	1,2
316	356	360	mschw	5,5	0,4	6
514	374	367	mschw	0,4	0,4	0,8
117		379		2,5	0,4	2,9
515	433	432	mschw <sup>+</sup>	3,6	3,6	7,2
317	457	455	mschw <sup>+</sup>	2,5	2	4,5
710	480	478	mschw	1,8		1,8
711		485		2,5	0,4	2,9
118		487		1,6	0,4	2,0
712	—	497	—	0,8	0,4	1,2



Tab. IV. (Fortsetzung.)

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta$		Int. Drehkr. $h0l + k0l$	Int. ber.		Int. ber. $h0l + k0l$
	gem.	ber.		$h0l$	$k0l$	
516	515	512	mschw <sup>-</sup>	0,2	2,5	2,7
713	545	543	mschw <sup>+</sup>	3	3,6	6,6
318	567	563	schw	0,4	1,3	1,7
714	596	594	mschw	3,6	1,4	5
517	612	607	mschw	0,3	0,3	0,6
119		614		0,3	3,8	4,1
715	—	659	—	0,3	0,3	0,6
319	—	686	—	2,0	0,2	2,2
518	715	715	mschw <sup>+</sup>	3,5	4,5	8
716	750	739	mschw <sup>+</sup>	0,2	3,5	3,7
1110		748		1,5	1,5	3
911	790	790	mschw	0,3	5	5,3
912	816	812	schw	1,7	1,7	3,4
3110	827	824	mschw <sup>+</sup>	1,8	3,7	5,5
717	840	834	m	5,0	3,0	8
519		838		3,0	3,0	6
913	850	848	sschw	3,0	0,8	3,8
914	896	899	schw	0,4	5,2	5,6
1111	900	900	mschw <sup>+</sup>	8	1,2	9
718	—	942	—	0,6	0	0,6
915	967	964	schw	7	7	14

Tab. V. Aufnahme um  $[10\bar{1}]$ . Äquator.

$hkl$	$10^3 \sin^2 \theta$		Int. Drehkr.	Int. ber.
	gem.	ber.		
111	31	30	st	400
020	54	52	m <sup>+</sup>	110
202	69	67	st <sup>+</sup>	550
222	120	119	m <sup>+</sup>	70
131	138	134	schw	5,8
313	164	164	m	46
040	—	209	—	0,8
404	268	268	m <sup>+</sup>	110
333		268		2,8
242	—	276	—	0,4
424	323	320	schw	13,4
151	—	343	—	0,4
515	432	431	schw <sup>-</sup>	7,2
060	—	469	—	1,2
444	—	477	—	0,2
353	—	477	—	0,6
535	—	535	—	1,4
262	—	536	—	1,2
606	601	602	schw <sup>+</sup>	30

### Diskussion.

Die Moleküle sind flach und liegen alle in Ebenen // (101). Dieses ist in vorzüglicher Übereinstimmung mit der vollkommenen Spaltung nach (101) und mit der negativen Doppelbrechung, wobei  $n_a$  senkrecht zu dieser Fläche steht.

Fig. 6 gibt eine Abbildung der Anordnung der Atome in der Spaltebene wieder.

Das Ringmolekül ist ein nahezu ideal regelmäßiges Sechseck (Abstand  $C-N$  bei  $AB$  1,37, bei  $CD$  und  $EF$  1,36 Å, Valenzwinkel bei  $C$  und  $F$  124°,

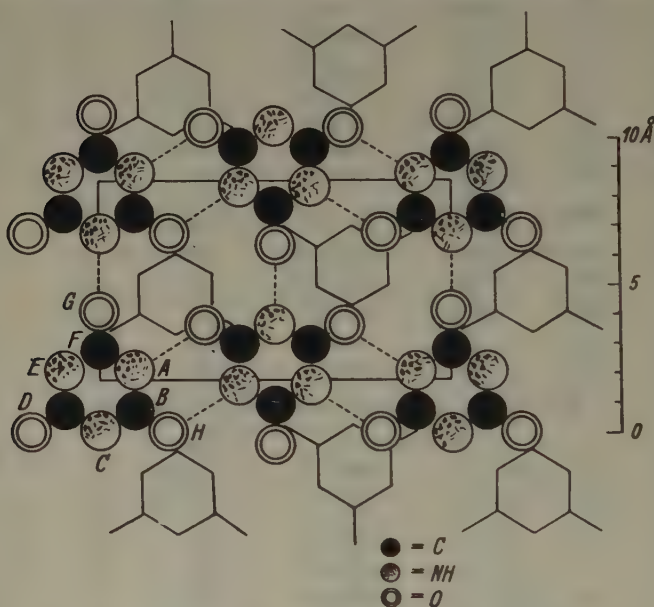


Fig. 6. Anordnung der Moleküle in der Spaltebene (101).

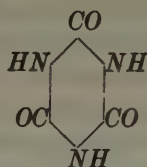
bei  $A$ ,  $B$ ,  $D$  und  $E$  118°). Eine Verzerrung, wie sie im Cyanursäure-triazid nachgewiesen werden konnte<sup>1) 2)</sup>, ist hier nicht vorhanden; auch die Unterschiede in den Abständen  $C-N$  (doppelte oder einfache Bindung) konnten wir nicht nachweisen. Es scheint daher, daß diese Verzerrungen, die einen typischen trigonalen Charakter besitzen, durch Wirkungen der intermolekularen Kräfte hervorgerufen werden.

Der Abstand  $C-O$  beträgt 1,31 Å bei  $FG$  und 1,24 Å bei  $BH$ , im Mittel also 1,28 Å.

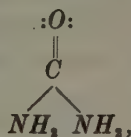
1) E. A. Hughes, J. chem. Physics 3 (1935) 1, 650.

2) I. E. Knaggs, Proc. Roy. Soc. London (A) 150 (1935) 576.

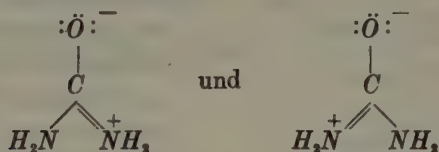
Die Bildung der Cyanursäure aus Harnstoff und das Verhalten ihrer Ester deutet auf die Struktur



hin. Aber auch Harnstoff hat im festen Zustande nicht nur die Struktur

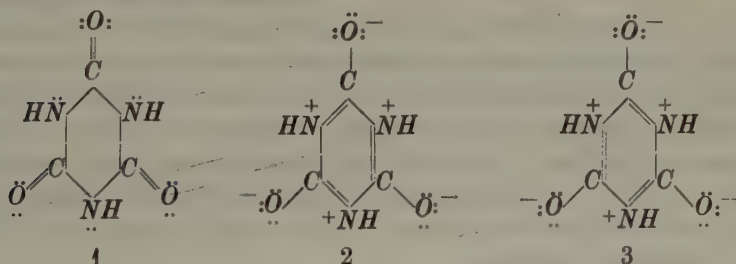


sondern auch die Ionenstrukturen



sind in nahezu gleichem Maße vertreten. Es findet eine Resonanz zwischen den drei Formen statt, die zufolge hat, daß der Abstand  $\text{C}-\text{N}$  im Harnstoff 1,37 statt 1,47 Å (einfache  $\text{C}-\text{N}$ -Bindung) beträgt<sup>1)</sup>. («Die  $\text{C}-\text{N}$ -Bindung hat etwa zu 28% Doppelbindungscharakter»<sup>2)</sup>.)

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Cyanursäure. Die Abstände  $\text{C}-\text{N}$  im Ring sind hier auch gleich 1,37 Å. Es wird eine Resonanz stattfinden zwischen den Formen:



Diese Resonanz bewirkt die flache Gestalt des Moleküls. Die  $\text{C}$ -Atome sind also in derselben Lage wie in Graphit. Jede Bindung besitzt etwa

1) 1,47 Å in Azomethan und Methylazid, 1,42 Å in Hexamethylentetramin.

2) L. Pauling, L. O. Brockway und J. Y. Beach, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 2705.

zu 33% Doppelbindungscharakter. Der Abstand C—O soll bei dieser Bindungsweise nach Pauling etwa 1,32 Å betragen, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert (1,28 Å).

Wir möchten aber ausdrücklich hervorheben, daß die Zahl 33%, einerseits wegen den Unsicherheiten in den Berechnungen Paulings, andererseits wegen der experimentellen Fehlergrenze, keineswegs eine große Genauigkeit beansprucht. Das gegebene Bild ist nur als qualitativ oder höchstens als halb-quantitativ richtig anzusehen.

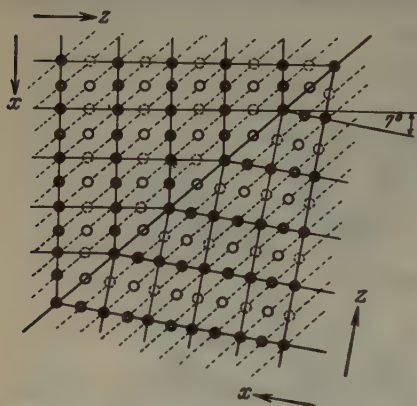


Fig. 7. Lage der Spaltebenen übereinander bei der Zwillingsbildung.

- Aufrecht stehende Moleküle  $y = a$ .
- Umgekehrt „  $y = \frac{1}{2} - a$ .
- ⊙ Aufrecht stehende Moleküle  $y = a + \frac{1}{2}$ .
- ⊙ Umgekehrt „  $y = -a$ .

sind, während diese Ketten nur durch eine Bindung pro Molekül zusammenhängen. Dies erklärt zwanglos die Faserspaltung nach  $[10\bar{1}]$  (die Drehkristallaufnahme einer Faser ergab eine Identitätsperiode von 12,0 Å; die Reflexe und die Intensitäten der Reflexe ließen sich unter der Annahme, daß die Drehachse  $[10\bar{1}]$  war, ohne Schwierigkeiten indizieren bzw. berechnen) (Tab. V). Auch die Tatsache, daß  $n_c$  in der Richtung der Ketten liegt, also in der Richtung der stärksten Bindung, ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung.

Die Spaltebenen (101) liegen 2,97 Å auseinander. Ein N- und ein O-Atom aus verschiedenen Flächen kommen einander auf 3,2 Å, zwei O-Atome aus verschiedenen Flächen auf 3,0 Å nahe.

Die Pseudosymmetrie in der XZ-Projektion hat zur Folge, daß häufig Zwillinge mit (101) als Zwillingsfläche auftreten (Fig. 7).

Was die intermolekularen Abstände betrifft, so ist in der Spaltebene je ein N-Atom in einem Abstand 2,80 Å vom O-Atom eines andern Moleküls entfernt. Dieser kleine Abstand deutet darauf hin, daß die Wasserstoffatome eine Bindung zwischen den beiden Atomarten hervorrufen (»Hydrogen bond«). Möglicherweise steht diese Wasserstoffbindung in einem engen Zusammenhang mit der Resonanz im Ringmolekül (Formen 2 und 3).

Man kann in der Spaltebene Ketten unterscheiden von Molekülen, die mit zwei Wasserstoffbindungen aneinander geknüpft



Dies zeigte sich bei einer Sauteraufnahme um die  $b$ -Achse eines solchen Zwillings. Man findet die reziproken Gitter beider Individuen durchdrungen mit den Reflexen 202, 404 usw. gemeinsam.

Die Entstehung dieser Zwillinge läßt sich aus der Lage der Schichten übereinander leicht verstehen. Die (101) Fläche, die im normalen Gitter keine Spiegelebene ist, tritt in einem gewissen Moment als Spiegelebene auf, so daß die beiden Schichten unter und über dieser Ebene eine, bezüglich dieser Ebene, identische Lage bekommen (Fig. 6 und 7).

Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. J. M. Byvoet für die wertvollen Besprechungen, die wir mit ihm geführt haben, herzlichst danken. Dem Amanuensis Herrn A. Kreuger sind wir für seine Hilfe beim experimentellen Teil zu Dank verpflichtet.

Amsterdam, Laboratorium für Kristallographie der Universität.  
Februar 1938.

Eingegangen am 19. Februar 1938.

## The Crystal Structure of Condensed Ring Compounds. VI.

1:2-Benzanthracene  $C_{18}H_{12}$ , 5-Methyl-1:2-benzanthracene  $C_{19}H_{14}$  and 3-Methyl-1:2-benzanthraquinone  $C_{19}H_{12}O_2$ .

By John Iball,

From the Research Institute of the Royal Cancer Hospital (Free), London SW 3.

Most of the cancer producing hydrocarbons that have so far been discovered contain the 1:2-benzanthracene nucleus. The crystal structures of several of these compounds have already been described<sup>1</sup>). In the present paper the structure of the parent hydrocarbon which is not carcinogenic is discussed together with another carcinogenic derivative, 5-methyl-1:2-benzanthracene, and a quinone of the 3-methyl derivative.

### 1:2-Benzanthracene.

It has been found impossible to obtain any well-developed crystals of this compound although several solvents have been tried. The crystals obtained are extremely thin transparent plates which show violet fluorescence. They are monoclinic, the plane of the plates being {001}.

The unit cell dimensions are as follows,

$$a = 7.91 \text{ \AA},$$

$$b = 6.43 \text{ \AA},$$

$$c = 23.96 \text{ \AA},$$

$$d(001) = 23.67 \text{ \AA}.$$

$$\beta = 99^\circ.$$

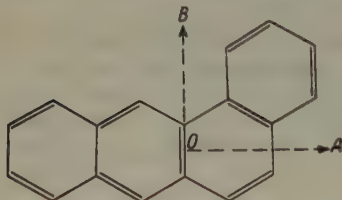


Fig. 1. 1:2-Benzanthracene ( $C_{18}H_{12}$ ).

There are 4 molecules ( $C_{18}H_{12}$ ) per unit cell.

Observed density ( $20^\circ \text{C}$ ) = 1.245 grs/cc. Calculated density = 1.257 grs/cc. The crystals show positive birefringence, the optic axial plane being (010),  $\gamma$  is perpendicular to (001).

The only halving which is characteristic of any monoclinic space group is (0k0) halved when  $k$  is odd, so that the space group is probably  $C_{2h}^2 - P2_1/m$  or  $C_2^2 - P2_1$ . Owing to the limited number of reflections observed on the photographs the determination of space group cannot be made with a high degree of certainty. In addition to the above halving, however, it is found that all (0kl) planes are halved when either  $k$  or  $l$  is odd. This suggests that there is a pseudo glide plane parallel to (100)

1) Iball, Z. Kristallogr. **94** (1936) 7; Nature **137** (1936) 361.

Table I. Relative Intensities of Reflection ( $h0l$ ) and ( $0kl$ ) planes

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
002	s	102	a	205	a
004	ms	103	w	206	vvw
006	w	10 $\bar{1}$	a	207	a
008	w	102	a	208	vvw
0010	mw	103	vw	209	a
0012	vw	104	vvw	20 $\bar{1}$ 0	vvw
		201	a	20 $\bar{1}$ 1	a
200	vs	202	w	2012	vw
400	a	203	a		
		204	a	022	mw
020	m	20 $\bar{1}$	a	024	m
040	a	202	a	026	vw
		203	a	028	mw
401	a	204	mw	0210	a

vs = very strong, s = strong, ms = medium strong, m = medium, mw = medium weak, w = weak, vw = very weak, vvw = just visible.

with translations  $b/2$  and  $c/2$ . Also the ( $h0l$ ) planes are very weak when either  $h$  or  $l$  is odd.

As there are 4 molecules per unit cell it would seem that the higher space group  $C_{2h}^2$  is correct but in this space group there would be a reflected molecule at  $b/2$  which cannot be allowed owing to the short length of  $b$ . In the space group  $C_2^2$  it is possible to arrange the molecules so that the usual minimum distances are allowed between molecules. The most reasonable arrangement is to place the second molecule so that in addition to the molecule at the corner of the unit cell there are molecules in the middle of each face. One can in this way explain the ( $0kl$ ) halving when  $k$  is odd or by a rearrangement when  $l$  is odd but owing to the unsymmetrical shape of the molecule it is difficult to explain why all the ( $0kl$ ) planes are halved.

Another unusual feature of this structure is the difference between the length of a molecule and the distance  $c/2$ . If the molecules are placed with their longest direction perpendicular to (001) there is a clear gap of approximately 4.3 Å between the layers of molecules in (001) and those at  $c/2$ . This large gap probably explains why the only crystals of this substance that have been obtained are extremely thin plates parallel to (001).

#### 5-Methyl-1:2-benzanthracene.

Crystallization from amyl acetate gives rather elongated plates which are pseudo-orthorhombic. The crystals are really monoclinic, {001} being the plane of the plates.

The unit cell has the following dimensions,

$$\begin{aligned} a &= 8.21 \text{ \AA}, \\ b &= 6.53 \text{ \AA}, \quad \beta = 90^\circ. \\ c &= 48.8 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

There are 8 molecules ( $C_{18}H_{18}$ ) per unit cell.

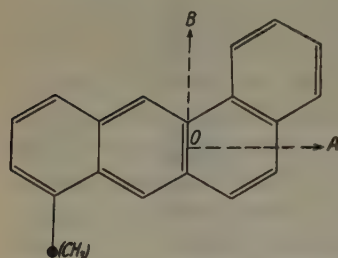


Fig. 2. 5-Methyl-1:2-benzanthracene ( $C_{19}H_{14}$ ).

Observed density ( $20^\circ \text{C}$ ) = 1.231 grs/cc.

Calculated density = 1.233 grs/cc.

The only halving observed on moving film photographs taken about each crystallographic axis is,

( $h0l$ ) halved when  $l$  is odd.

The space group is therefore either  $C_{2h}^4 - P2/c$  or  $C_2^2 - Pc$ . The only ( $0k0$ ) plane with an odd  $k$  index that has been observed is a very weak ( $050$ ),

so that there must be a layer of almost identical molecules at half a translation along  $b$ . No evidence of a pyroelectric effect could be observed when the crystals were cooled in liquid air. The higher space group  $C_{2h}^4 - P2/c$  is therefore most probably the correct one.

The crystals show negative birefringence, the optic axial plane is ( $040$ ) and  $\gamma$  is parallel to  $c$ .

Table II. Relative Intensities of Reflection.

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
002	a	202	vs	028	a
004	vs	204	vw	029	vw
006	a	206	w	0210	vw
008	s	208	vw	0211	vvw
0010	vw	2010	vw	0212	vvw
0012	m	202	vs	0213	a
0014	vw	204	w	0214	vvw
0016	w	206	mw	031	a
0018	a	302	a	032	a
0020	vw	304	a	033	a
		306	vw	034	a
100	w	308	vw	035	a
200	vs	302	a	036	a
300	a	304	a	037	a
400	vvw	306	vvw	038	vvw
500	a	308	vvw	039	vw
600	vvw			0310	vvw



Table II. (Continuation.)

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
010	a	011	vw	0311	vvw
020	mw	012	v $\bar{w}$	0312	mw
030	a	013	vvw	0332	vvw
040	vw	014	vvw	0333	vvw
050	vvw	015	vvw	0334	vw
060	w	016	w		
		017	w	110	vs
		018	vvw	210	a
102	vw	019	a	310	vs
104	vvw	0110	w	410	vw.
106	a	0111	a	510	vw
108	s	0112	vvw	120	a
1010	vw	0113	a	220	w
1012	w	0114	vvw	320	w
1014	a	0115	a	520	vw
1016	w	0116	vvw	520	vw
1018	a	0117	vvw	620	w
1020	ms	0118	vvw	130	a
1022	a	0119	a	230	a
1024	ms	0120	vvw	330	a
102 $\bar{2}$	vvw	0121	a	430	a
104 $\bar{4}$	ms	0122	w	530	a
106 $\bar{6}$	mw	0123	a	630	vw
108 $\bar{8}$	m	0124	vw	140	a
1010 $\bar{0}$	mw	0125	vvw	240	a
1012 $\bar{2}$	mw	021	vvw	340	a
1014 $\bar{4}$	vw	022	a	440	w
1016 $\bar{6}$	vw	023	vw	540	vw
1018 $\bar{8}$	a	024	vvw	150	vw
1020 $\bar{0}$	w	025	mw	250	vw
1022 $\bar{2}$	m	026	vvw	350	vw
1024 $\bar{4}$	w	027	a		
1026 $\bar{6}$	w				

In the space group  $P2/c$  the positions of the 4 asymmetric elements in the unit cell are given by,

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z; \quad x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

The present unit cell contains 8 molecules so that there are two sets of 4 molecules the positions of the molecules in each set being independent of the other set. The almost complete halving of the (010) plane shows that there must be molecules at  $b/2$  and the absence of reflections from (002) and (006) indicates that there are molecules at  $c/4$ . In the space group  $P2/c$  these conditions can be satisfied by placing the representative

point of one molecule at  $\frac{1}{4}, 0, 0$ , (the centre of symmetry being taken as origin) and another at  $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ . The approximate halving of (010) and quartering of (001) further indicates that the inclination of the second molecule, at  $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ , to the (010) and (001) planes is nearly the same as that of the first molecule at  $\frac{1}{4}, 0, 0$ . The negative sign and the orientation of the principal refractive indices suggest that the length of the molecule (*OA*, Fig. 2) is along *c* and that the plane of the molecule is inclined at only a small angle to *b*.

The main features of the structure can therefore be explained if the 8 molecules in the unit cell are placed with their representative points at,

$$\begin{array}{cccc} \frac{1}{4}, 0, 0; & \frac{3}{4}, 0, 0; & \frac{3}{4}, 0, \frac{1}{2}; & \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}; \\ \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; & \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; & \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; & \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}. \end{array}$$

In addition, the length of the molecules is approximately parallel to *c* and their planes are at a small angle to *b*. The inclination of the molecule at  $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$  cannot be exactly the same as that of the one at  $\frac{1}{4}, 0, 0$  or their positions must slightly shifted from the above, otherwise the (010) plane would be exactly halved and the (001) plane exactly quartered.

### 3-Methyl-1:2-benzanthraquinone.

This compound was crystallized from amyl acetate in clusters of thin needles but when crystallized from ethyl acetate a few thick needles were obtained. The crystals are monoclinic and show the forms {011} and {100}. The direction parallel to the length of the needles has been chosen as the *a* axis.

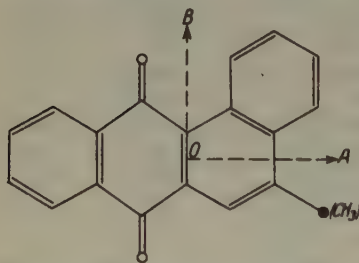


Fig. 3. 3-Methyl-1:2-benzanthraquinone ( $C_{19}H_{12}O_2$ ).

The dimensions of the unit cell are as follows,

$$\begin{array}{ll} a = 7.52 \text{ \AA}, & \\ b = 16.81 \text{ \AA}, & \beta = 118.9^\circ. \\ c = 11.63 \text{ \AA}, & \\ d(001) = 10.19 \text{ \AA}. & \end{array}$$

There are 4 molecules ( $C_{19}H_{12}O_2$ ) per unit cell.

Observed density ( $20^\circ \text{C}$ ) = 1.393 grs/cc. Calculated density = 1.403 grs/cc.

The following halvings are observed on moving film photographs taken about each crystallographic axis.

$$\begin{array}{l} (h0l) \text{ halved when } h \text{ is odd,} \\ (0k0) \text{ halved when } k \text{ is odd.} \end{array}$$

The space group is therefore  $C_{2h}^5 - P2_1/a$ .

The crystals have a negative sign, the optic axial plane is (010) and  $\gamma$  is approximately  $2.5^\circ$  from  $c$  in the obtuse  $\beta$  angle.

In constructing a model of the molecule the  $C=O$  distance is taken to be  $1.14 \text{ \AA}$  as found in benzoquinone<sup>1)</sup> and the single bonds to be  $1.5 \text{ \AA}$  with  $109^\circ$  as the angle between them.

Table III. Relative Intensities of Reflection.

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
001	w	021	ms	084	vvw
002	m	031	mw	015	vw
003	m	041	m	025	vw
004	a	051	w	035	w
005	w	061	w	045	a
		071	a	055	a
200	vs	081	mw	065	a
400	m	091	vw	075	vvw
600	vvw	012	w		
		022	vvw	110	a
020	ms	032	m	120	ms
040	m	042	a	130	vw
060	a	052	vw	140	w
080	vvw	062	a	150	a
		072	mw	160	w
201	m	082	vvw	170	vvw
202	vw	013	vvw	210	m
203	vvw	023	a	220	mw
20 $\bar{1}$	w	033	vw	230	mw
20 $\bar{2}$	m	043	a	240	mw
20 $\bar{3}$	mw	053	vvw	250	mw
20 $\bar{4}$	w	063	vvw	310	a
20 $\bar{5}$	vvw	073	vvw	320	mw
401	w	014	a	330	a
40 $\bar{1}$	vvw	024	w	340	vvw
40 $\bar{2}$	vvw	034	a	410	vw
40 $\bar{3}$	a	044	vw	420	a
40 $\bar{4}$	vw	054	vw	430	a
		064	w	440	a
011	ms	074	a	450	vvw

In the space group  $C_{2h}^5 - P2_1/a$  the coordinates of the representative points of the four molecules are given by,

$$x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z.$$

The optics of the crystals indicate that the plane of the molecule

1) Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) 150 (1935) 406.

is near to (100) with the longest direction nearly along  $c$ . This is supported by the intensities of the reflection from the ( $h00$ ) planes. The (200) reflection is the strongest observed and the falling off in intensity of (400) and (600) is fairly regular which means that all the atoms of the molecule must be near to the (200) plane.

As regards the position of the molecules in the cell there appears to be only one way in which they can be arranged in order to allow suffi-

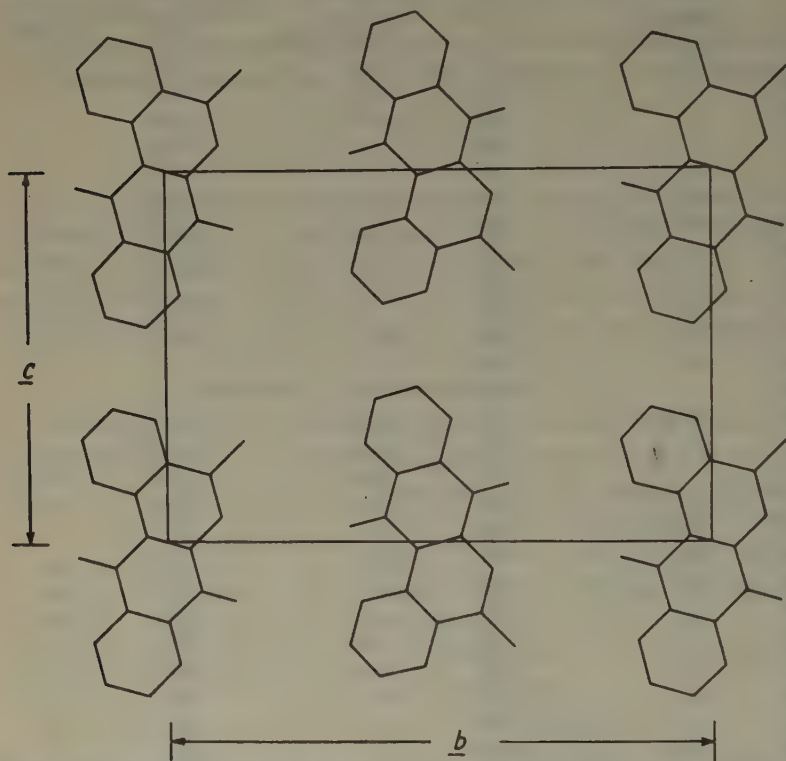


Fig. 4. Projection along  $a$  axis of one half the unit-cell. There is another layer of molecules at  $a/2$  which can be obtained from those shown by inversion about a centre of symmetry.

cient space between the closest atoms of neighbouring molecules and also to explain the observed data. These conditions can be satisfied if the representative point (0, Fig. 3) of the molecule is placed at  $\frac{1}{4}, 0, 0$  (centre of symmetry as origin). The symmetry elements then operate to give molecules at half a translation along  $a$  and along  $b$  and a fourth in the middle of the  $a b$  face. This arrangement is shown in Fig. 4.



The most probable orientation of the molecule, which is assumed to be planar, is as follows. The plane of the molecule is almost or exactly parallel to  $b$  and inclined to  $c$  at approximately  $10^\circ$  in the obtuse  $\beta$  angle; the long axis (0*A* Fig. 3) is inclined at approximately  $15^\circ$  to  $c$  in the (100) plane. This results in there being intermolecular distances of 3.4–3.6 Å between molecules at each end of the  $c$  axis and between the molecule at  $\frac{1}{4}, 0, 0$  and those at  $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$  and  $\frac{3}{4}, 0, 0$ . The cell is compact and some of these intermolecular distances are slightly lower than those usually found in aromatic condensed ring compounds but this is to be expected in view of the high density (1.393) of the crystals.

I am indebted to Professor J. W. Cook and to Mrs. A. M. Robinson for providing the material for this investigation and to the British Empire Cancer Campaign for a grant to the Hospital which has assisted this work.

### Summary.

An X-ray analysis has been made of the crystal structure of 1 : 2-benzanthracene and two derivatives. The crystal data are collected in the following table.

Table IV.

	1 : 2-Benzanthracene (monoclinic)	5-Methyl-1 : 2- benzanthracene (monoclinic)	3-Methyl-1 : 2- benzanthraquinone (monoclinic)
$a$ (Å)	7.91	8.21	7.52
$b$ (Å)	6.43	6.53	16.81
$c$ (Å)	23.96	48.4	11.63
$\beta$	$99^\circ$	$90^\circ$	$118.9^\circ$
Probable space group.	$C_2^2 - P2_1$	$C_{2h}^4 - P2/c$	$C_{2h}^5 - P2_1/a$
Mol. per unit cell	4	8	4
Measured density ( $20^\circ\text{C}$ )	1.245	1.231	1.393
Calculated density	1.257	1.233	1.403
Optic sign	(+)	(-)	(-)
Optic orientation	$\beta = b; \gamma = c$	$\beta = b; \gamma = c$	$\beta = b; \gamma = 2.5^\circ$ from $c$ in obtuse $\beta$ angle

Molecular arrangements are suggested which agree with the above data and the main intensities of reflection.

Received March 10<sup>th</sup> 1938.

## Beitrag zum Melanophlogitproblem.

Von S. von Gliszczynski, Göttingen und E. Stoicovici, Cluj (Rumänien).

### 1. Untersuchungsmaterial und Arbeitsziel.

Der für unsere Untersuchungen benützte Melanophlogit fand sich in der Schausammlung des Mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Cluj (Klausenburg) in Rumänien und stammt von Caltanissetta auf Sizilien. Die Art der Kristalle und der Paragenese ist die gleiche, wie sie zuerst von A. von Lasaulx (7, 8, 9) von Melanophlogit von Racalmuto (Sizilien) beschrieben wurde. Es handelt sich demnach um äußerlich reguläre Würfel von weißlich-trüber Färbung, deren Kanten fast farblos und durchscheinend sind; die Kantenlänge der einzelnen Kristalle beträgt durchschnittlich 2 mm. Leider fand sich keine zusätzliche Stufe des Minerals der bekannten Fundpunkte von Racalmuto und Lercara, jedenfalls gehört unser Stück in die gleiche Umgebung von Girgenti.

Wir machten es uns zur Aufgabe, einmal die Feinstruktur dieses eigentümlichen und wenig untersuchten Minerals zu überprüfen und zum ändern — nach Festlegung der optischen Achsen der einzelnen Zerfallsprodukte — Rückschlüsse zu ziehen auf die Lage dieser gegen die kristallographischen Hauptrichtungen des Ausgangskristalls, der offenbar während seiner Entstehung einheitlich und regulär war.

### 2. Röntgenographische Ergebnisse.

Da die optische Untersuchung wegen der Uneinheitlichkeit des Melanophlogits jede Möglichkeit, Drehaufnahmen nach bestimmten Richtungen vorzunehmen, ausschloß, blieb nur der Weg über die Debye-Scherrer-Diagramme. Uns stand der Mikro-Metalix-Apparat der Firma C. H. F. Müller (Type 11024) zur Verfügung, eingerichtet für  $Cu-K\alpha$ -Strahlung. Die Belichtungsdauer betrug durchwegs 30 Minuten.

Eine kubische Indizierung erwies sich als unmöglich. Sie konnte nach dem optischen Befund auch gar nicht erwartet werden, mußte aber trotzdem versucht werden, um eventuelle Rückschlüsse auf den früheren Zustand des Melanophlogits zu ziehen. Wegen der optischen Einachsigkeit der einzelnen Zerfallsteile kam nunmehr die tetragonale oder hexagonale Indizierung in Frage. Auch der Versuch einer »tetragonalen« Auswertung schlug fehl. Damit ist endgültig die Behauptung E. Bertrands (1), daß das Mineral aus tetragonalen Pyramiden bestände, deren Spitzen

sämtlich im Kristallmittelpunkt zusammenstoßen, während die Basen die sechs Würfflächen bilden, widerlegt, ein Ergebnis, zu dem F. Zambonini (20) auf Grund eingehender optischer Untersuchungen bereits gelangte.

Mithin verblieb nur noch die »hexagonale« Indizierung, die — das soll hier vorweg gesagt sein — zu einem überraschenden Ergebnis führte. Unter Annahme eines hexagonalen Gitters konnte jede einzelne Linie einwandfrei indiziert werden. Ausfallreflexe, die auf eine Fremdschubstanz hätten schließen lassen, Fremdschubstanz im Sinne der mineralischen Gleichartigkeit der einzelnen Zerfallskörper, wurden auf keinem Film beobachtet. Reflexe von der Form  $(00g)$  und  $(00u)$  schienen zu fehlen<sup>1)</sup>. Die Konstantenbestimmung, für die nur die Reflexe mit  $\sin^2 \vartheta/2 \geq 0,88$  benutzt wurden, ergab für »Melanophlogit« von Caltanissetta (Sizilien)

$$a_0 = 4,907 \pm 0,005 \text{ (0,10\%) } \text{\AA} \text{ (16 Bestimmungen)}$$

$$c_0 = 5,396 \pm 0,009 \text{ (0,17\%) } \text{\AA} \text{ (13 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad )}$$

Und daraus

$$c : a = 1,0996 \pm 0,0030 \text{ (0,27\%)}. \text{}$$

Dies aber sind die Gitterkonstanten für Tiefquarz! So gibt z. B. P.-H. Wei<sup>2)</sup> für Tiefquarz an:

$$a_0 = 4,90_3 \text{ \AA}, \quad c_0 = 5,39_3 \text{ \AA}$$

und damit

$$c : a = 1,099.$$

Um nun einen Vergleich zwischen Melanophlogit gegenüber Quarz herbeizuführen, um so — über die Intensitäten — notwendige Schlüsse über deren Verschiedenheit zu ziehen, machten wir auch eine Pulveraufnahme von Quarz von Ruda-Brad (Rumänien). Der Quarzfilm ließ in bezug auf die Aufnahme von Melanophlogit nur den einen Unterschied erkennen, daß die Intensität der einzelnen Linien durchweg um ein geringes stärker waren, was nur darauf zurückzuführen ist, daß eben die uns zur Verfügung stehende Melanophlogitmenge einen größeren Verbrauch nicht zuließ. Sonst jedoch sind beide Filme vollkommen identisch! Zusätzlich erscheinen auf dem Quarzfilm einige sehr schwache Reflexe, die zwar auf den Melanophlogitaufnahmen ebenfalls bemerkt wurden, aber zu schwach waren, um eine genauere Ablesung

1) Bei unseren Angaben ist jeweils der aus den beiden vorangehenden Indizes resultierende dritte Index fortgelassen worden.

2) P.-H. Wei, The structure of  $\alpha$ -quartz. Z. Kristallogr. 92 (1935) 355.

zu gewährleisten. Die Gitterkonstanten für Quarz von Ruda-Brad (Rumänien) wurden bestimmt zu

$$a_0 = 4,906 \pm 0,006 \text{ (0,12\%)} \text{ \AA} \text{ (12 Bestimmungen)}$$

$$c_0 = 5,398 \pm 0,007 \text{ (0,13\%)} \text{ \AA} \text{ (15 " )}$$

mit

$$c : a = 1,1000 \pm 0,0028 \text{ (0,25\%)}.$$

Die nachstehende Tabelle der Intensitäten und  $\sin^2 \vartheta/2$  beider Mineralien mag unsere Angaben unterstreichen. Auf die Wiedergabe einer durchgehenden Indizierung konnten wir verzichten, weil sie prinzipiell nichts Neues bringt; nur in dem Bereich, der für die Bestimmung der Konstanten in Frage kam, haben wir die Indizes anzugeben für ratsam



Fig. 1.

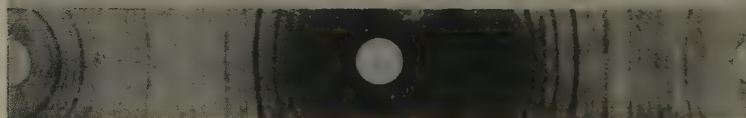


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Melanophlogit (oben) und Tiefquarz (unten).

gehalten. Man erkennt deutlich das gleichbleibende Verhältnis der Intensitäten für Melanophlogit und Tiefquarz.

Des weiteren sollen die Fig. 1 und 2, die Aufnahmen von beiden Mineralien zeigen, zum Beweis ihrer Identität dienen. Eine Reihe von Forschern — so Friedel, Streng, Zambonini — haben die Abwesenheit von Quarz keineswegs in Frage gezogen, aber auch nur seine Abwesenheit. Wir hingegen neigen zu der Annahme, daß bei Melanophlogit eigentlich nur ein Gemenge von Quarz vorliegt, das einem ursprünglich höher symmetrisch gebauten Gitter der  $\text{SiO}_2$ -Substanz angehört hat. Wir kommen im Verlauf dieser Ausführungen noch einmal auf diesen Fall zurück.

### 3. Optische Untersuchungen.

Optische Untersuchungen über das Mineral stammen zunächst von seinem Entdecker A. von Lasaulx, dann von E. Bertrand, A. Streng,



L. Bombicci und vor allem von F. Zambonini. (Vgl. Literaturverzeichnis am Schluß.) Sie alle hielten mehr oder weniger an der ursprünglichen Einheitlichkeit des Minerals Melanophlogit fest, ihren Untersuchungen zufolge gibt es zwei Arten des Melanophlogits. Die eine Art zeigt einen deutlichen Zerfall der ursprünglichen Melanophlogit-

Tabelle I. Vergleich der Intensitäten und  $\sin^2 \vartheta/2$  für  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung für Melanophlogit und Tiefquarz.

Melanophlogit		Tiefquarz		$(hkl)$		
<i>I</i>	$\sin^2 \vartheta/2$	<i>I</i>	$\sin^2 \vartheta/2$			
s	0,9634	ms	0,9628	216 <sub>a</sub> ,	326 <sub>a</sub> ,	316 <sub>a</sub> ; 332, 632
s	9587	m	9589	216,	326,	316
s	9499	m	9504	324 <sub>a</sub> ,	524 <sub>a</sub> ,	534 <sub>a</sub>
m	9460	st	9452	324,	524,	534
s	9346	m	9355	421,	621,	641; 315 <sub>a</sub> , 415 <sub>a</sub> , 435 <sub>a</sub>
s	9299	m	9312	315,	415,	435
ms	9169	m	9157	420,	620,	640
mst	8995	st	9012	225,	425;	502, 552
s	8835	ms	8851	330,	630	
m	8676	m	8688			
m	8624	m	8607			
—	—	ss	8307			
s	7993	s	8025			
s	7669	m	7684			
s	7497	ms	7502			
s	7335	m	7352			
mst	7031	st	7058			
s	6398	m	6406			
s	6193	ms	6207			
s	6019	ms	6051			
s	5710	ms	5748			
s	5497	ms	5529			
s	5375	m	5395			
—	—	ss	5218			
m	5029	m	5088			
—	—	ss	4735			
s	4416	ms	4437			
m	4226	m	4229			
s	4082	ms	4112			
s	3903	ms	3895			
m	3717	m	3737			
s	3555	ms	3566			
sst	3074	sst	3114			
s	2764	ms	2792			
st	2464	st	2475			
—	—	ss	2257			

Tabelle I (Fortsetzung).

Melanophlogit		Tiefquarz		(hkl)
I	$\sin^2 \theta/2$	I	$\sin^2 \theta/2$	
m	2089	m	2113	
mst	1759	st	1771	
ms	1473	ms	1506	
m	1288	m	1298	
m	1112	m	1129	
m	955	m	974	
sst	509	sst	521	
—	—	ss	452	
mst	306	mst	314	
—	—	ss	259	

substanz, wobei erkannt wird, daß es Kristalle darunter gibt, die fast ausschließlich nur noch aus Quarz bestehen. Die andere Art, die auf winzige Würfel der Mineralart Melanophlogit beschränkt zu sein scheint, ist hingegen vollkommen isotrop. Leider fanden wir bei unseren Kristallen keinen, der als ausgesprochen isotrop zu bezeichnen wäre, wenn auch bemerkt werden muß, daß mitunter Partien angetroffen



Fig. 3. Melanophlogit von Caltanissetta auf Sizilien parallel einer Würfel­fläche. Vergrößerung 35 fach.

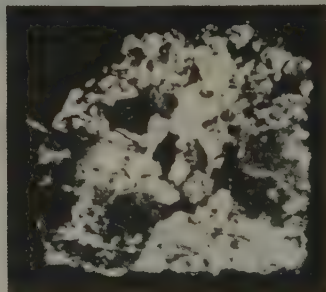


Fig. 4.  
Dasselbe bei gekreuzten Nicols.  
Vergrößerung 25 fach.

werden, die noch als isotrop gelten könnten, aber für eine röntgenographische Verwertung wegen ihrer Kleinheit nicht zu gebrauchen waren. Es lassen sich aber sicherlich in den Sammlungen der Mineralogischen Institute Melanophlogitkristalle finden, die isotrop sind und eine genauere röntgenographische Untersuchung leicht ermöglichen ließen. Die beigegebenen Fig. 3 und 4 zeigen einen Dünnschliff von Melanophlogit parallel einer Würfel­fläche eine und mit gekreuzten Nicols.

Auf dem linken Bild sieht man deutlich »Spalt«-Flächen nach dem Hexaeder und eine — bei den photographischen Wiedergaben allerdings schlecht zu erkennende — Zonarstruktur. Die stark hervortretenden Spaltflächen sind vielleicht nur Absonderungsflächen, verursacht durch die nach den Flächen des Würfels orientierten Fremd Beimengungen. Die von seinem Entdecker A. von Lasaulx aufgefundene Spaltbarkeit wurde von anderen Autoren oft angezweifelt. Daneben gibt es aber sicher echte Spaltflächen parallel der Würfelkanten, wie wir sie in Menge beobachten konnten, wenn man sie nicht als Reißflächen deuten will, die ursächlich mit dem Melanophlogit nichts zu tun haben, sondern erst infolge Zerfalls in einzelne, niedriger symmetrische Kristallpakete entstanden sind. Ähnlich mag vielleicht eine andere »Spaltbarkeit« längs der (110)-Flächen zu deuten sein, wie sie aus der beigegebenen Abbildung deutlich zu erkennen ist.

Der Melanophlogit ist inhomogen. Fetzenartige Gebilde scheinen noch vollkommen isotrop zu sein. Die Hauptmasse ist jedoch bereits in ein doppelbrechendes Aggregat von Quarz — wie wir nun sagen dürfen — zerfallen. Die Zerfallkörner sind bezüglich ihrer Begrenzung unregelmäßig über die Schlifffläche verteilt, wenn es auch den Anschein hat, als ob das Mittelgebiet bevorzugt ist; denn hier liegen oftmals Partikel so, daß die optische Achse von Quarz senkrecht auf einer Würfelfläche steht, wobei kleine Abweichungen gelegentlich beobachtet wurden. Im konvergenten Licht wurde das Bild eines optisch positiv einachsigen Kristalls oftmals festgestellt, das bereits von Lasaulx aufgefunden wurde, während in der jüngsten Arbeit, nämlich der von Zambonini, behauptet wird, daß man im konvergenten Licht nichts sähe! Wahrscheinlich lagen dem genannten Forscher Melanophlogitkristalle vor, bei denen die Umwandlung noch nicht in die Tiefe gegangen ist, denn auch er bestätigt bereits die randliche Zersetzung in Quarz. Daß nicht alle im Mittelfeld der Fig. 4 gelegenen Quarzkörner auslöschen, hängt einmal mit der Zirkularpolarisation von Quarz zusammen, zum anderen aber liegt es daran, daß eben nicht alle Quarzkörner mit ihrer Hauptrichtung parallel einer Würfelkante angeordnet sind. Die Tatsache des Senkrechtstehens der optischen Achse von Quarz auf den Würfelflächen von Melanophlogit, wie wir sie auch häufig genug nachweisen konnten, mag E. Bertrand (1) zu der bereits weiter oben angeführten Behauptung verführt haben, daß der Melanophlogit aus tetragonalen Pyramiden aufgebaut sei.

Übrigens sind die stark hervortretenden Absonderungsflächen nach dem Würfel gleichzeitig Trennungsflächen für die angrenzenden Quarz-

partikel, während die »fossile«, in ihrer Ausdehnung überaus winzige Spaltung im Innern keinen Einfluß auf die einzelnen Quarzkriställchen zu haben scheint. Man erkennt namentlich den ersteren Fall deutlich oben bei den beiden Figuren. Interessant gestaltete sich die Auswertung unter dem Drehtisch. In bezug auf die Schlitze parallel einer Würfel-  
fläche ergab sich folgendes:

1. eine gewisse Schar der  $\varepsilon$ -Achsen, also der Hauptachsen von Quarz liegt auf einer Ebene direkt oder nahezu parallel zu einer kristallographischen Hauptrichtung des Würfels. Sie ist mithin eine Fläche  $\cong (h k 0)$ .

2. Die Normale dieser Ebene bildet mit einer kristallographischen Hauptrichtung des Würfels einen Winkel von  $15^\circ \pm 5^\circ$ .

3. Die Lagen der optischen Achsen von Quarz innerhalb dieser Ebene weisen Häufungspunkte um etwa  $90^\circ$ ,  $13^\circ$  und  $45^\circ$  auf, gemessen gegen den Grundkreis der Projektion. Ein Häufungspunkt um etwa  $25^\circ$  ist weniger ausgeprägt.

4. Ähnliche Lagen von »Achsen«-Ebenen sind gemäß der Symmetrie der Würfel-  
fläche bzw. des Würfels selbst auf allen Schliffen parallel einer Fläche  $\{100\}$  aufgefunden worden.

Wir sind der Meinung, daß der Melanophlogit kein selbstständiges Mineral ist, sondern ursprünglich einfach Hochcrystalit war. Wir kommen im nächsten Abschnitt noch einmal näher darauf zu sprechen. Nehmen wir aber einmal an, daß ursprünglich Hochcrystalit vorlag, dann müssen sich Gründe angeben lassen für den optischen Befund der innerhalb des »Melanophlogits« liegenden Zerfalls- oder besser Umwandlungsprodukte von Quarz. In der Tat lassen sich für das optische Verhalten der einzelnen Quarzkörner rein geometrisch plausible Gründe angeben.

Den einfachsten Fall zeigt die Fig. 5. Die optische Achse von Tiefquarz steht senkrecht auf einer Würfel-  
fläche von Hochcrystalit. In dieser und den beiden nachfolgenden Figuren ist das Crystalitgitter gestrichelt gezeichnet, das von Quarz ausgezogen. Dabei sind die vollen Kreise gegen die leeren um  $\frac{1}{2}$  der Gitterkonstanten ( $a_w = 7,16 \text{ \AA}^1$ ) verschoben zu denken. (Flächenzentriertes Gitter.) Es ist

$$AB \text{ für Hochcrystalit} = 10,13 \text{ \AA}, \quad AB \text{ für Tiefquarz} = 9,81 \text{ \AA}.$$

Die Übereinstimmung ist also ziemlich gut. Die strichpunktierte Linie  $BC$  ist gegen eine Kantenrichtung von Hochcrystalit um  $15^\circ$  geneigt. Es

<sup>1</sup>) T. F. W. Barth, Amer. J. Sci. **23** (1932) 350. (Zit. nach Strukturber. Bd. II.)



hat nun den Anschein, als ob die verschiedenen Lagen der  $c$ -Achsen von Quarz, wie sie sich unter dem Drehtisch zu erkennen geben, durch Drehung um diese Achse hervorgehen. Da aber hierfür kein Grund vorliegt, begründet im Feinbau des Hohercristobalits, ist eine weitere Diskussion hierüber gegenstandslos.

Der Fall einer Neigung der optischen Achse von Quarz gegen eine kristallographische Hauptachse von Hohercristobalit kann nur über eine Fläche  $\cong \{hk0\}$  gedeutet werden. In der Fig. 6 — wie auch in der nachfolgenden letzten Figur — ist die Grundfigur für Hohercristobalit der Einfachheit halber als (100) angenommen; die in Frage kommende, um  $15^\circ$  gedrehte

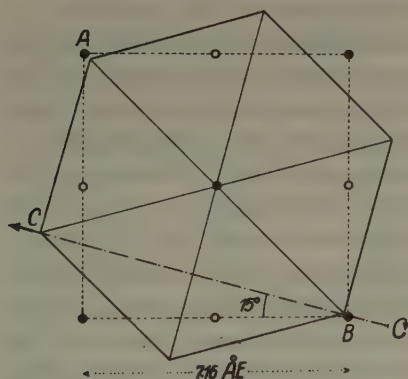


Fig. 5. Die Basisnetzebene von Tiefquarz über einer Einheitswürfel­fläche von Hohercristobalit.  $AB$  für Hohercristobalit = 10,13 Å,  $AB$  für Tiefquarz = 9,81 Å.

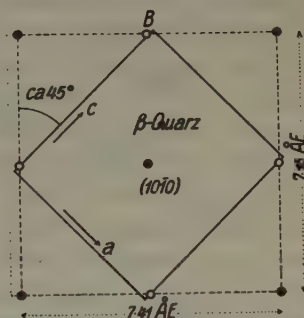


Fig. 6. Über einer Netzebene ( $hk0$ )  $\sim (100)$  von Hohercristobalit liegt eine Fläche  $(10\bar{1}0)$  von Tiefquarz.  $AB$  für Hohercristobalit 5,06 bzw. 5,15 Å,  $AB$  für Tiefquarz  $a = 4,90$  oder  $c = 5,39$  Å.

Fläche ( $hk0$ ) — der keine rationalen Indizes natürlich anzugehören brauchen —, vergrößert eine Seitendimension auf 7,41 Å gegenüber 7,16 Å der Grundform (100). Die ausgezogenen Strecken beziehen sich auf eine Tiefquarzfläche vom Typus  $\{10\bar{1}0\}$  mit den Seiten  $a = 4,90$  und  $c = 5,39$  Å. Die Strecke  $AB$  bestimmt sich zu 5,06 bzw. 5,15 Å. Die  $c$ -Achse von Tiefquarz gegenüber einer Grundkantenrichtung von Hohercristobalit erscheint um einen Winkel von etwa  $45^\circ$  gedreht. Auch für diesen Fall ist die geometrische Deutung recht brauchbar.

Wir wollen diese Betrachtungen mit einer letzten Deutung abschließen. Auch für den dritten ausgeprägten Häufungspunkt der Hauptachsen von Quarz, bestimmt durch eine Abweichung um etwa  $13^\circ$  gegen die Normalenrichtung auf (100) von Hohercristobalit, ist eine geometrische Deutung

möglich. In der Fig. 7 ist die Grundfigur für Hochcrystalit die gleiche wie bei der Fig. 6. Das ausgezogene Rechteck wird bestimmt durch eine Fläche  $\{11\bar{2}0\}$  von Tiefquarz mit den Gitterdimensionen von  $a \cdot \sqrt{3}$  und  $c$ . Der Wert  $a \cdot \sqrt{3}$  berechnet sich zu 8,49 Å. Der Abstand  $AB$  ergibt

für Hochcrystalit 10,13 bzw. 10,30 Å,  
für Tiefquarz 10,05 Å.

Der Winkel der  $c$ -Achse von Quarz gegen eine Kantenrichtung der Elementarzelle von Hochcrystalit beträgt etwa  $12,5^\circ$  und steht in gutem Einklang mit unseren Messungen. — Diese geometrischen Deutungen mögen einen Beitrag geben zur Bestätigung unserer Annahme.

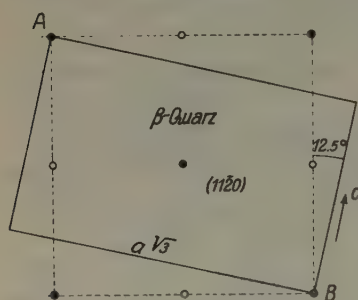


Fig. 7. Über derselben Grundfigur wie in Fig. 6 liegt eine Fläche  $\{11\bar{2}0\}$  von Tiefquarz  $AB$  für Hochcrystalit 10,13 bzw. 10,30 Å.  $AB$  für Tiefquarz 10,05 Å.

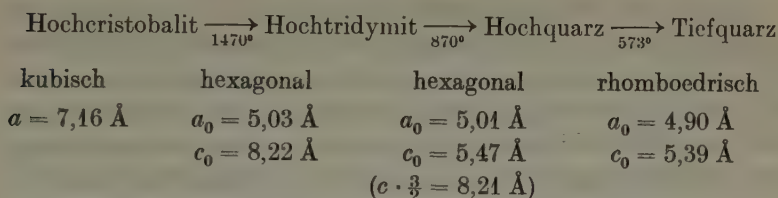
Zambonini (20) bemerkt in seiner Arbeit, daß die Diagonalen der Würfel Flächen von Melanophlogit in keiner Weise optisch bevorzugt sind, was sie auch nach vorliegenden Untersuchungen — absolut genommen — nicht zu sein brauchen. Ferner gibt der genannte Autor an, daß man im konvergenten Licht nichts erhält. Das mag für gewisse »Melanophlogit«-Kristalle richtig sein, aber nicht für alle. Isotrope Partien können sich immer wieder einmal auffinden lassen, aber wir selbst hatten Gelegenheit

genug, den optisch positiven Charakter der einachsigen einzelnen Zerfallskörperchen festzustellen. Schließlich kommt es auf den Grad der Umwandlung an; dabei geht der Zerfall des Ursprungskristalls zu den einzelnen Quarzen von außen nach innen, eine Tatsache, die auch vom gleichen Forscher keineswegs angezweifelt wurde. Dagegen müssen wir die Behauptung Zamboninis, daß die Doppelbrechung nur durch die Zonarstruktur des Melanophlogits verursacht wird, ablehnen, was aus unseren Untersuchungen und den anschließenden Betrachtungen einleuchtend hervorgeht, zumal die röntgenographische Untersuchung keinen Zweifel über die wirkliche Struktur des sogenannten Melanophlogits zuläßt.

#### 4. Was ist nun »Melanophlogit«?

Wir behaupten, daß der Melanophlogit kein selbständiges Mineral ist, sondern nichts anderes als ehemaliger Hoch-

crystalinit, mit anderen Worten, daß es sich um eine echte Paramorphose handelt. Der Zerfall in einzelne Quarzkörner unter Beibehaltung der äußeren Form wird dabei sicherlich nicht nach dem bekannten Schema vor sich gegangen sein:



Die Entstehungstemperatur könnte zwar für Hochoctobalit wegen der Fremd Beimengungen ( $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{SiS}_2$  bis über 7%), über die wir aber keine Untersuchungen anzustellen gezwungen waren, wesentliche Erniedrigung erfahren haben. Aber aus der Schmelze sind die »Melanophlogite« sicherlich nicht entstanden. Infolge apomagmatischer Exhalationen, sogenannter Solfatoren, mag mit den Reaktionsprodukten aus den wäßrig-dampfförmigen Lösungen Cristobalit-Melanophlogit neben Schwefel und Gips, zu denen sich noch der Zölestin gesellt, entstanden sein. Bekannt ist auch, daß sich Cristobalit bei tiefen Temperaturen, so besonders aus sauren, pneumatolytischen Lösungen bildet und zwar bei Temperaturen, die beträchtlich unterhalb  $870^\circ$  liegen können; solche Cristobalite können dann recht stabil sein.

Cristobalit, der bekanntlich kubisch kristallisiert, zerfällt bei etwa  $230^\circ$  in die Tiefcristobalitform. Es ist nun durchaus möglich, daß sich über diesen Umweg späterhin der Tiefquarz gebildet hat. Für die Entstehung normaler Hochoctobalite in der Natur hat man wohl noch keine sicheren Aussagen treffen können, aus gewissen Überlegungen heraus ist sie so gut wie ausgeschlossen, falls nicht Mineralisatoren hinzutreten, die die primäre Hochform des Cristobalits ermöglichen. Wir neigen zu der Ansicht, daß einzig und allein der hohe  $\text{SO}_3$ - bzw.  $\text{SiS}_2$ -Gehalt im Cristobalit maßgebend ist einmal für die Bildungsmöglichkeit des »Melanophlogits« überhaupt, zum andern aber die Ursache darstellt für die oftmals verzögerte Umwandlung in eine niedriger symmetrische Modifikation, zugleich aber auch die Ursache abgibt für den uneinheitlichen Zerfall der ursprünglichen Substanz. Für die verzögerte Umwandlung können die verschiedentlich aufgefundenen isotropen Partikel im Dünnschliff als Beweis herangezogen werden, die ganz bestimmt nicht Opal sind, wie des öfteren früher behauptet wurde.

Inwieweit das Gitter wegen der aufgenommenen  $SO_3$ - bzw.  $SiS_2$ -Mengen stabil bleibt, ist eine andere Frage. Es ist an und für sich möglich, daß sich  $SO_4$ -Tetraeder in die Cristobalitstruktur eingebaut haben.

Zum Schluß noch ein paar Worte über die Härte, die mittlere Lichtbrechung und das spezifische Gewicht. Die Härte von Melanophlogit wird in der Literatur zu  $6\frac{1}{2}$  angegeben, sie ist also geringer als die von Quarz. Für Cristobalit steht der Härtewert mit  $6\frac{1}{2}$  fest. Im übrigen wird nach dem Zerfall des Hochcristobalits die Härte von Quarz niemals erreicht, in unserem Fall schon gar nicht wegen der Uneinheitlichkeit des Materials. — Über die Lichtbrechung, die kaum eingehend studiert wurde, ist herzlich wenig bekannt. Im allgemeinen wird angenommen, daß der Brechungsindex des »Melanophlogits« dem mittleren von Quarz sehr nahe kommt. Es würde von Reiz sein, die außerordentlich kleinen, aber als durchaus isotrop beschriebenen Melanophlogite zu untersuchen; leider haben wir unter unserem Material keine Kristalle dieser Art finden können; immerhin ist es gut möglich, daß sich in den verschiedenen Sammlungen noch so manches hierfür geeignete Objekt vorfindet.

Im Lehrbuch der Mineralogie von Klockmann-Ramdohr ist die Dichte von Melanophlogit angegeben zu 1,99–2,05 in Übereinstimmung mit C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, 1. Hälfte, S. 271, aus dem die Angaben wahrscheinlich herrühren. In der Melanophlogitliteratur werden diese Werte im allgemeinen nur für die äußerst kleinen und isotropen Kristalle angeführt, aber auch nicht immer, was ausdrücklich betont wird. A. von Lasaulx fand für die Dichte von Melanophlogit den Durchschnittswert von  $d = 2,04$ , nach dem Glühen eines solchen von  $d = 1,95$ . G. Friedel (4) bestimmte am Melanophlogitwürfel den Dichtewert ebenfalls zu 2,04, bei einer anderen Art hingegen zu 2,65. Er. Mallard (11) teilt Werte mit zwischen  $d = 2,04$  und  $d = 2,56$ . A. Streng (17) findet  $d = 2,562$  bei einem sehr kleinen Würfel von Racalmuto. Hieraus ist zu ersehen, daß die Angabe  $d = 1,99$ – $2,05$  keineswegs berechtigt ist. Wegen des wechselnden  $SO_3$ - bzw.  $SiS_2$ -Gehalts muß natürlich auch die Dichte schwanken, und sie kann daher bei gänzlichem Fehlen den Wert von Quarz mit  $d = 2,65$  erreichen. Wegen der oft vorhandenen Sprünge des Minerals dürfte dieser Wert allerdings höchst selten vorkommen, auch wird bei einem solchen Aggregat von Zerfallsprodukten kaum die Dichte eines einheitlichen Quarzkristalls erreicht werden. Die Angaben für Cristobalit schwanken zwischen 2,27 und 2,32 für das spezifische Gewicht. Diese Werte werden also bis zu einem der niedrigen Werte für Melanophlogit niemals unter-



schritten. Auch für diese Eigentümlichkeit können in bezug auf den Melanophlogit einmal der große Schwefelgehalt und zum andern die Spalt-  
risse verantwortlich gemacht werden.

### 5. Zusammenfassung.

Mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen wird die vollkommene Identität von Melanophlogit und Tiefquarz nachgewiesen. Auf Grund der aufgefundenen Optik werden plausible Orientierungen für die einzelnen Quarzkörner angegeben. Es wird gezeigt, daß der Melanophlogit kein selbständiges Mineral ist, sondern ursprünglich Hoheristobalit war, der allmählich in Tiefquarz zerfiel. Die Unterschiede in bezug auf Härte, Lichtbrechung und Dichte zwischen Melanophlogit und Quarz werden diskutiert.

### Literatur über Melanophlogit.

1. E. Bertrand, Sur la Thaumassite et la Mélanophlogite. Bull. Soc. franç. Minéral. **3** (1880) 159.
2. L. Bombicci, Neue Untersuchungen über den Melanophlogit der Gionagrübè bei Racalmuto in Sizilien. Accad. Sc. Ist. Bologna, 22. März 1891.
3. A. Brezina, Sulfuricin und Melanophlogit. Mineral. petrogr. Mitt. **1876**, S. 243.
4. G. Friedel, Sur la Mélanophlogite. Bull. Soc. franç. Minéral. **13** (1890) 356.
5. G. Friedel, Sur la Mélanophlogite. Bull. Soc. franç. Minéral. **14** (1891) 74.
6. G. Friedel, Sur une nouvelle publication relative à la Mélanophlogite. Bull. Soc. franç. Minéral. **15** (1892) 49.
7. A. v. Lasaulx, Mineralogisch-kristallographische Notizen. 1. Folge. VII. Melanophlogit, ein neues Mineral. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1876**, S. 250.
8. A. v. Lasaulx, Briefwechsel. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1876**, S. 175.
9. A. v. Lasaulx, Briefwechsel. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1876**, S. 627.
10. A. v. Lasaulx, Beobachtungen in den Schwefeldistrikten von Sizilien. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1879**, S. 490, spez. S. 513.
11. Er. Mallard, Note sur la Mélanophlogite. Bull. Soc. franç. Minéral. **13** (1890) 180.
12. E. Manzella, Beitrag zur chemischen Zusammensetzung des Melanophlogits. Ann. Chim. applicata **9** (1917) 91.
13. R. Panebianco, Nota sulla forma cristallina della Melanoflogite. Rev. min. e crist. ital. **10** (1891) 81.
14. F. Pisani, Notices minéralogiques. Mélanophlogite. Bull. Soc. franç. Minéral. **11** (1888) 298.
15. G. Spezia, Osservazioni sulla Melanophlogite. Rend. Accad. Lincei **15** (1882) 83.
16. G. Spezia, Sull'origine del sulfo nei giacimenti sulfiferi della Sicilia. Torino **1892**.

17. A. Streng, Kleinere Mitteilungen aus dem mineralischen Institut der Universität Gießen. 2. Bemerkungen über den Melanophlogit. 27. Bericht der Oberhess. Ges. f. Natur- und Heilkunde 27 (1890) 114.
18. A. Streng, Über den Melanophlogit. 28. Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 28 (1891) 2.
19. A. Streng, Über den Melanophlogit. Neues Jb. Mineral, Geol., Paläont. 2 (1891) 211.
20. F. Zambonini, Einige Beobachtungen über die optischen Eigenschaften des Melanophlogits. Z. Kristallogr. 41 (1906) 48.

Göttingen und Cluj (Klausenburg), im März 1938. Mineralogisch-petrographische Institute beider Universitäten.

Eingegangen 16. März 1938.

---

# Geometrische Ableitung von Wirkungsbereichen der Ionen in Kristall- strukturen aus Gitterdimensionen.

Von A. Pitschugin, Moskau.

## Einleitung und Methode der Radienbestimmung.

1. Im folgenden wird versucht, mittels rein strukture geometrischer Überlegungen, also ohne Zuhilfenahme irgendwelcher atomphysikalischer Größen, Radien von Wirkungsbereichen der Atome und Ionen aus empirischen Gitterdimensionen und Atomkoordinaten abzuleiten. Dabei ergibt sich, daß man auf einem solchen Wege für die Kationen größere Radien erhält als für die Anionen. Dieses Resultat steht mit der heute allgemein herrschenden Vorstellung von den Größenverhältnissen der Ionen in Widerspruch; indessen deckt sie sich mit den ersten, über 15 Jahre zurückliegenden Aussagen, welche damals in roherer Form von W. L. Bragg über die Atomdurchmesser in Kristallen gemacht worden sind.

Einen Überblick über die Entwicklung unserer Kenntnisse von den Atom- und Ionendimensionen in Kristallen gab 1934 O. Hassel in seinem Buche über Kristallchemie<sup>1)</sup>. Es sei hier auf diese Darstellung verwiesen, um an dieser Stelle nicht näher auf die diesbezüglichen Arbeiten von W. L. Bragg, K. Fajans, H. Grimm, V. M. Goldschmidt, A. Landé, P. Niggli, L. Pauling und J. Wasastjerna eingehen zu müssen.

2. Die Untersuchungen, welche zum Ergebnis führten, es seien den Anionen die größeren, den Kationen die kleineren Radien zuzuweisen, haben den Radius der freien Ionen  $O^{2-}$  und  $F^{-}$  als Ausgangspunkt für die weiteren Radienbestimmungen aus den theoretischen Berechnungen von J. Wasastjerna übernommen. Sie stützen sich also auf die Richtigkeit der Ermittlung des Radius von  $O^{2-}$  zu 1,32 Å und des  $F^{-}$  zu 1,33 Å aus refraktometrischen Messungen. Eine Bestätigung schienen die derart abgeleiteten Radienwerte (Ionenradien von V. M. Goldschmidt) durch die wellenmechanischen Berechnungen von L. Pauling zu erfahren. Diese theoretischen Berechnungen der Ionenradien konnten allerdings nur unter gewissen vereinfachenden Annahmen durchgeführt werden. Die unmittelbare Bestimmung von Anionenradien schließlich, die nach einem Vorschlag von A. Landé ausgeht von der Annahme, daß sich in

1) O. Hassel, Kristallchemie. Leipzig 1934.

gewissen Strukturen die Anionen berühren und dadurch die Gitterdimensionen bestimmen, nimmt willkürlich von vornherein an, daß die Anionen die größeren Durchmesser als die Kationen aufweisen. Dieselbe Auffassung liegt der Einführung des Radius des  $Li^+$  aus der Struktur von  $Li_2O$  bei L. Pauling zugrunde sowie der Art und Weise, wie er die beobachteten Atomabstände in Radien aufteilt. Es ist daher in der Tat nicht verwunderlich, daß von allen diesen Autoren, entsprechend den gemeinsamen Annahmen, übereinstimmende Radiengrößen abgeleitet wurden.

3. Jede weitere Berechnung von Ionenradien im Kristall geht von der Vorstellung aus, daß sich in einer Kristallstruktur gewisse Wirkungsbereiche von Ionen berühren. Man definiert den Wirkungsbereich eines Ions auf Grund der Existenz von Punkten in einem Kristallraum, in welchem unter den von verschiedenen Ionen ausgehenden Kraftwirkungen Gleichgewicht herrscht. Geht man in der  $NaCl$ -Struktur von einem  $Na^+$  in Richtung der Würfelkante gegen ein  $Cl^-$ , so erreicht man einen Punkt, welchem das Potential Null zukommt, indem dort die beiden Potentiale des  $Na^+$  und des  $Cl^-$  sich kompensieren. Insgesamt gibt es wegen der kubischen Eigensymmetrie der von den  $Na^+$  und  $Cl^-$  besetzten Punktlagen sechs solcher Punkte und dieselben liegen sämtlich im gleichen Abstand vom ursprünglichen  $Na^+$ . Es läßt sich somit um dieses eine Kugel beschreiben, auf deren Oberfläche sich diese sechs Punkte mit dem Potential Null befinden<sup>1)</sup>; der Radius dieser Kugel bestimmt in erster Näherung den Wirkungsbereich (der Wirkungsbereich selber braucht nämlich nicht durch die Oberfläche dieser Kugel gegeben zu sein). Bei geringerer Eigensymmetrie einer Punktlage werden sich andere Verhältnisse einstellen: die Punkte mit dem Potential Null auf den Verbindungsstrecken eines Teilchens zu seinen nächsten Nachbarn brauchen nicht mehr auf einer Kugel zu liegen. Sie können sich z. B. auf der Oberfläche eines Rotationsellipsoides befinden, wie dies bei den Strukturen vom  $A3$ -Typ der Fall ist und ferner für die Metalle des  $A5$ -Typ zutreffen kann. Die Maße der diesen Ellipsoiden zukommenden Halbachsen finden sich in Tabelle I zusammengestellt. Bei noch geringerer Eigensymmetrie kann an Stelle eines Rotationsellipsoides ein allgemeines Ellipsoid treten usw.

Ferner ist zu beachten, daß derart definierte Wirkungsbereiche mit der eigentlichen Größe der Gitterteilchen (Ionen) nicht zusammenfallen. Alle folgenden Betrachtungen befassen sich allein mit dem

1) Auf einer zweiten konzentrischen Kugeloberfläche liegen die sechs  $Cl^-$ -Anionen, deren gleiche Abstände durch die abstoßende Wirkung derselben bedingt sind.



Tab. I. Halbachsen ellipsoidischer Wirkungsbereiche.

 $a$  = Radius des Kreisschnittes,  $b$  = halbe Rotationsachse.

	$a$	$b$		$a$	$b$
$\beta$ -Ce	1,257 Å	1,256 Å	Cd	1,48 Å	1,61 Å
$\beta$ -Co	1,257	1,256	$\beta$ -Sn	1,50	1,575
Mg	1,60	1,59	In	1,62	1,72
Hf	1,66	1,67	$\gamma$ -Mn	1,335	1,221
Zn	1,32	1,62			

Begriff des Wirkungsbereiches. Dabei soll dieser, wie oben angedeutet, im Falle einer kubischen Symmetriebedingung durch eine einzige Zahl, nämlich den Radius der oben eingeführten Kugel, beschrieben werden. Wenn er dadurch auch nicht in jeder Beziehung eindeutig und vollständig definiert wird (eine erschöpfende Darstellung des Wirkungsbereiches könnte allein die vollständige Ableitung der Fläche mit dem Potential Null liefern), so lassen sich auf Grund dieser »Radienwerte« doch wesentliche Ergebnisse durch Vergleich und Bearbeitung des vorliegenden Experimentalmaterials gewinnen. Es läßt sich hieraus eine Übersicht über die Wirkungsbereiche der sämtlichen Ionen und Atome ableiten, welche zu keinen Widersprüchen mit beobachteten Atomabständen in allen bisher bekanntgewordenen Kristallstrukturen führt. Diese empirische Feststellung rechtfertigt es, den derartig bestimmten Wirkungsbereichen eine größere Bedeutung zuzuschreiben. Ausdrücklich sei betont, daß über den Atombau selbst nichts ausgesagt werden soll. Man braucht ja nur an Erde und Sonne zu denken und die Punkte aufzusuchen, in denen die Anziehungskraft der Sonne gleich derjenigen der Erde ist. Die Punkte haben nichts zu tun mit Oberflächenpunkten der beiden Körper.

Anderseits ist zu bedenken, daß auch die modernsten physikalischen Berechnungen über die innere Struktur freier Atome oder Ionen wenig aussagen über deren Wirkungsbereich im Kristallverband. Man sollte annehmen, daß diese Wirkungsbereiche etwas, jedoch nicht allzusehr, variabel sind mit der Art der Kristallbindung. Und gerade diese Erwartung wird erfüllt, wenn man rein empirisch, strukturgeometrisch vorgeht, wie im folgenden gezeigt werden soll.

4. Demgegenüber ist zu bemerken, daß die Goldschmidtschen Ionenradien in mehrfacher Beziehung Widersprüche ergeben:

a) »So findet man z. B. im Kalkspat einen Abstand C—O von 1,23 Å, während der von Goldschmidt angenommene Radius des Sauerstoffions 1,32 Å beträgt« (bei O. Hassel, l. c., S. 15). Man erkennt daraus, daß hier die Summe zweier Radien in Wirklichkeit kleiner aus-

fällt als der angenommene Radius des Sauerstoffions. Unsere eigenen Berechnungen ergeben für den Radius des  $C^{4+}$  0,62—0,77 Å und für  $O^{2-}$  0,60—0,70 Å, so daß deren Summe mit dem experimentellen Befund übereinstimmend 1,23 Å ergibt. Gleiches gilt vom  $LiNO_3$ , wo der Abstand  $N-O$  1,25 Å beträgt, während er im  $NaNO_3$  zu 1,22 Å bestimmt wurde. Unsere Berechnungsweise liefert für  $N^{5+}$  einen Radius von 0,60 Å, so daß also auch hier Übereinstimmung mit dem Experiment besteht.

b) Nach Pauling ist der Radius des Schwefelions  $S^{2-}$  gleich 1,84 Å. Weil sich nach seiner Theorie die Anionen nicht berühren sollen, muß demnach der Abstand  $S-S$  größer als 3,68 Å sein. Tatsächlich mißt er 2,10 Å. Dieser Widerspruch wird behoben, wenn man zum alten  $S$ -Radius von Bragg von 1,05 Å zurückkehrt. Unsererseits berechnet sich der  $S$ -Radius zu 1,00—1,10 Å, steht also mit der Pyritstruktur in Einklang.

Ganz allgemein wird die Vorstellung, daß entgegen dem Begriff des Wirkungsbereiches die einen Ionen in andere eindringen (kovalente Bindung), hervorgerufen durch die Annahme der überaus großen Anionenradien. Das gilt für den Bau der Radikale  $NO_2$ ,  $CO_3$ ,  $SO_3$ ,  $ClO_3$ ,  $BrO_3$ ,  $PO_4$ ,  $SO_4$ ,  $ClO_4$ ,  $CrO_4$  usw. Hassel schreibt: »In Fällen jedoch, wo große Deformationen zu erwarten sind und wo man von vornherein eher geneigt sein würde, Atombindungen statt Ionenbindungen anzunehmen, ergeben die Paulingschen Radien schlechte Übereinstimmung.«

c) Im Widerspruch mit den Tatsachen scheint uns auch der Umstand zu sein, daß nach den Goldschmidtschen und Paulingschen Daten unverhältnismäßig große Differenzen zwischen Ionen- und Atomradien bestehen sollen.

Zum Beispiel:

	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
Atomradius in Å	1,50—1,57	1,10—1,14	1,86—1,92	1,84—1,97	1,07	0,9—1,0
Ionenradius in Å	0,78	0,34	0,98	1,06	1,81	1,74

Es würden demnach Ionenradien bestehen, welche zwei- bis dreimal kleiner (größer) sind als die entsprechenden Atomradien, was schwer vorstellbar ist einzig auf Grund der Ionisation, wie dies von V. M. Goldschmidt angenommen wird. Unserer Überzeugung nach stammt diese Diskrepanz einzig von der Annahme unzutreffender »Ausgangsradien« (nämlich Radius des  $O^{2-}$  1,32 Å, des  $F^-$  1,33 Å bei Goldschmidt bzw. 1,33 Å für  $K^+$  und 1,81 Å für  $Cl^-$  bei Zachariasen). Unsere Berechnung ergibt viel kleinere Unterschiede zwischen Atom- und Ionenwirkungsbereichen.

5. Die im folgenden eingeschlagene, rein strukture geometrische Methode, die Größe der Wirkungsbereiche der Atome und Ionen zu ermitteln, hat als einzige Voraussetzung, daß eine Berührung der Wirkungsbereiche der Kationen mit jenen der Anionen besteht. Diese Voraussetzung ergibt sich als logische Konsequenz der oben eingeführten Definition des Wirkungsbereiches. Dabei werden solche Strukturen zum Ausgangspunkt genommen, bei welchen die Lage der Anionen eindeutig gegeben ist (eine Vertauschbarkeit der Anionen mit den Kationen im besondern also nicht besteht, wie dies gerade für die sonst immer als grundlegend benutzten Strukturen der Fall ist). Es folgt aus den nachstehenden Berechnungen, daß in der überwiegenden Zahl die Kationen größere Wirkungsbereiche besitzen als die Anionen; nur in wenigen Fällen tritt eine Annäherung der letztern an die erstern ein. Dabei ist zu beachten, daß es sich bei den folgenden Angaben über die Größe der Wirkungsbereiche nicht um die Durchmesser einzelner Ionen und einen Vergleich derselben handelt, indem nicht die Größenverhältnisse freier Ionen, sondern deren Wirkungsbereiche im Kristallgitter betrachtet werden.

Anschließend werden die hauptsächlichsten Strukturtypen einer allgemeinen Diskussion über die in ihnen möglichen Berührungsverhältnisse verschieden großer Kugeln, welche sich in den Schwerpunkten der Atome befinden sollen, unterworfen und daraufhin die tatsächlich vorkommenden Kristallarten und deren spezielle metrische Eigenschaften besprochen. Aus diesen letzteren leiten sich dann numerische Werte für die Wirkungsbereiche der Ionen und Atome ab, welche zum Schluß in einer zusammenfassenden Tabelle vereinigt werden. Diese Zusammenstellung erlaubt schließlich einen Überblick über die Variabilität der Wirkungsbereiche in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Bindungszuständen usw. zu erhalten.

## Strukture geometrische Bestimmung von Wirkungsbereichen.

### 1. C 2-Typ, Pyrit.

Die Strukturbestimmung ergibt, daß sich das Anion  $S^{--}$  auf der Raumdiagonale des Würfels befindet. Die Berechnung für den Pyrit-Typ führt auf folgende Gleichung für den Anionendurchmesser:

$$2x = \frac{(a/2)^2 - R^2}{R + (a/2) \cdot \cos \gamma}.$$

Dabei bezeichnet  $R$  den Kationenradius (also die Radien der Kationen von  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Ru$ ,  $Os$ ),  $a$  die Kante des Elementarwürfels und  $\gamma$  den Winkel zwischen Raumdiagonale und Würfelkante (Fig. 1). Den Anionendurchmesser kann man auch graphisch bestimmen als den

äußeren Abschnitt der Kreissekante in Fig. 1.  $AK$  ist die Kreistangente,  $AL$  die Sekante, wobei  $AL = R + AD$ . Man zieht durch  $B$  und  $K$  eine Gerade, findet den Punkt  $L$ , indem man einen Kreis mit  $A$  als Zentrum und  $AM = R + AD$  als Radius beschreibt. Wählt man die Gerade  $LK$  als Durchmesser, so liefert der Kreis den Abschnitt  $AN = 2x =$  Anionen-

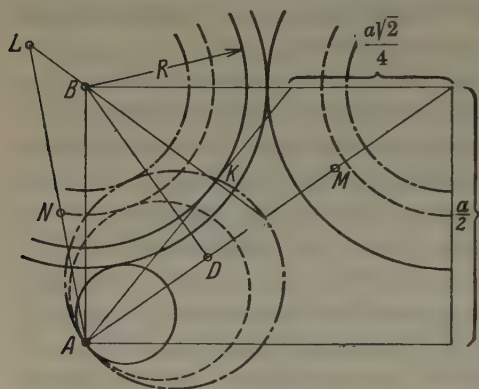


Fig. 1.

durchmesser. Maximaler Wert des Kationenradius  $R_{\max} = a/4\sqrt{2}$ , wenn sich nämlich die Kationen längs der Flächendiagonalen berühren. In diesem Falle nimmt der Anionendurchmesser seinen minimalen Wert an, nämlich

$$2x_{\min} = (3\sqrt{2} - 2\sqrt{3}) \cdot a/4 = 0,0973 a.$$

Minimaler Kationenradius:

$$R_{\min} = (a/2) (1 - \cos \gamma)$$

$= 0,2113 a$ , indem für kleinere  $R$  die Möglichkeit, einen Anionendurchmesser zu konstruieren verschwindet.

Maximaler Wert für den Anionendurchmesser:  $2x_{\max} = (2\sqrt{3} - 1) \cdot a/6 = 2 \cdot 0,20535 a$ . Außer einer Berührung des Anions mit dem Kation kommt hier auch eine Berührung der Anionen unter sich in Frage.

Tab. II. Kation- ( $R$ ) und Anion- ( $X$ ) Radien.

Kationenradius $R$	$0,25 a \quad \sqrt{2} = 0,3535 a$	$0,25 a$	$0,5 a (1 - \cos \gamma) = 0,2113 a$
Anionenradius $X$	$0,0973 a$	$0,1740 a$	$0,20535 a$
$X/R$	$0,2752$	$0,695$	$0,977$
$R + X$	$0,4508 a$	$0,4240 a$	$0,4166 a$

Tab. II faßt die herrschenden Radienbeziehungen zusammen. Man erkennt, daß die Größe des Kationenradius zwischen  $0,3535 a$  bis  $0,2113 a$  und gleichzeitig die Größe des Anionenradius zwischen  $0,0973 a$  bis  $0,20535 a$  variieren kann.

Das in der Substanztabelle des »Strukturberichtes I« vorhandene Material ergibt, daß die tatsächlich vorkommenden Kationenradien in der Pyritstruktur sich  $0,25 a$  und die tatsächlichen Anionenradien sich  $0,1740 a$  nähern. Es folgt daraus, daß der Radius der Anionen  $S$  und  $As$  kleiner ist als jener der Kationen  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Ru$ ,  $Os$ ,  $Pt$ .



2. *G* 5-Typ. Perowskit.

Die Anionen befinden sich auf den Mitten der Würfelkanten. Allgemeine Formel des *G* 5-Typ:  $ABX_3$ , wobei  $A = K, Rb, Na, Ca, Sr, Ba, Li$ ;  $B = J, Nb, Ti, Zr, Sn, Al, Ga, Mg, Zn, Ni, Cd, Hg$  und  $X = O, F, Cl$ . Im übrigen sei auf Fig. 2 verwiesen. Unter der Annahme, daß sich alle drei Ionen,  $A$ ,  $B$  und  $X$ , berühren erhält man die folgenden Radienwerte:

$$r_A = (\sqrt{3} + \sqrt{2} - 1) a/4 = 2,1463 a/4$$

$$r_B = (\sqrt{3} - \sqrt{2} + 1) a/4 = 1,3179 a/4$$

$$r_X = (-\sqrt{3} + \sqrt{2} + 1) a/4 = 0,6821 a/4.$$

Dabei wurde jedoch auf die benachbarten Zellen keine Rücksicht genommen. Wenn dies geschieht, so ist für  $r_A$  ein Maximalwert von  $0,5 a$  anzusetzen, da der Wirkungsbereich von  $A$  nicht über den Würfel hinaus-

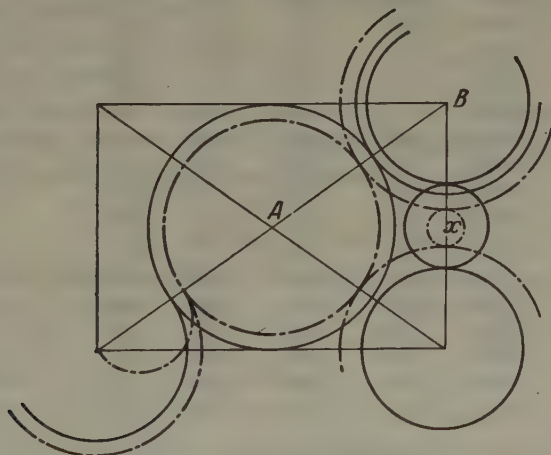


Fig. 2.

reichen soll. Entsprechende Korrekturen sind auch an  $r_B$  und  $r_X$  anzubringen. Unter diesen veränderten Bedingungen verschwindet jedoch die Berührung aller drei Wirkungsbereiche: Die Kugeln  $B$  und  $X$  werden sich berühren; es können sich auch Kugeln  $A$  untereinander berühren,

Tab. III. Ionen ( $A$  und  $B$ ) und Anionen ( $X$ ),  
im *G* 5-Typ für  $a = 4 \text{ \AA}$ .

Ionen	Radien	
$A$	$2 a/4 = 2 \text{ \AA}$	$1,7321 a/4 = 1,7321 \text{ \AA}$
$B$	$1,4 a/4 = 1,4 \text{ \AA}$	$1,7321 a/4 = 1,7321 \text{ \AA}$
Anion $X$	$0,6 a/4 = 0,6 \text{ \AA}$	$0,268 a/4 = 0,268 \text{ \AA}$

aber Ionen  $A$  und  $B$  werden sich nie berühren. Unter dieser Voraussetzung wird  $r_A$  angenähert gleich  $2 \cdot a/4 = 0,5 a$ ,  $r_B$  um  $1,40 a/4$  und  $r_X$  um  $0,60 a/4$ . Die Tab. III gibt zwei Grenzfälle für  $r_A$ : seinen Maximalwert und seinen Minimalwert, wobei immer  $a = 4 \text{ \AA}$  gesetzt wurde. Weitere Abnahme von  $r_A$  führt auf eine Wiederholung der Radiengrößen, indem dann  $A$  und  $B$  ihre Rollen tauschen. Aus Tabelle IV folgt, daß der Anionenradius durchwegs zwei- bis dreimal kleiner als die Radien der Kationen ausfällt. Die Berechnungen an den bekannten  $G5$ -Strukturen führen im einzelnen auf die in Tab. IV verzeichneten Radienwerte.

Tab. IV.  $G5$ -Typ: Ionenradien  $r_A$ ,  $r_B$  und  $r_X$ .

Substanz	$a_n$	$r_A$	$r_B$	$r_X$
$KJO_3$	4,46	2,23	1,50	0,73 Å
$RbJO_3$	4,52	2,26	1,50	0,76 Å
$NaNbO_3$	3,89	1,94	1,41	0,60
$KNbO_3$	4,01	2,00	1,41	0,60
$CaTiO_3$	3,80	1,90	1,30	0,60
$SrTiO_3$	3,82	1,96	1,31	0,65
$BaTiO_3$	3,97	1,99	1,31	0,67
$CaZnO_3$	3,99	1,99	1,35	0,64
$CaSnO_3$	3,92	1,96	1,36	0,60
$VAlO_3$	3,67	1,84	1,24	0,60
$LaAlO_3$	3,78	1,89	1,29	0,60
$LaGaO_3$	3,89	1,94	1,30	0,65
$KMgF_3$	4,00	2,00	1,40	0,60
$KZnF_3$	4,05	2,03	1,35	0,68
$KNiF_3$	4,008	2,00	1,30	0,70
$CsCdCl_3$	5,2	2,60	1,45	1,15
$CsHgCl_3$	5,44	2,72	1,55	1,15

Man erkennt an Hand dieser Daten, daß sich in den tatsächlich bestehenden  $G5$ -Strukturen die Radien  $A$  dem Wert  $2 \cdot a/4$ , die Radien  $B$  dem Wert  $1,40 a/4$  und jene der Teilchen  $X$  dem Werte  $0,60 a/4$  nähern. Für  $a = 4 \text{ \AA}$  schwanken  $r_A$  um  $2 \text{ \AA}$ ,  $r_B$  um  $1,4 \text{ \AA}$  und  $r_X$  um  $0,6 \text{ \AA}$ .

### 3. $C1$ -Typ. Fluorit.

Untertypen: Fluorit und Antifluorit.

Im Fluorittyp befinden sich die Anionen in den Zentren der acht Teilwürfel halber Kante, die Kationen bilden ein flächenzentriertes Gitter. Beim Antifluorittyp sind die Plätze der Anionen und Kationen vertauscht. Im Fluorittyp kristallisieren:  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$  und  $UO_2$ . Maximaler Kationendurchmesser  $d_K = 0,5\sqrt{2} a$ , entsprechender Anionendurchmesser (zugleich minimaler

Wert  $d_A = 0,5 a (\sqrt{3} - \sqrt{2})$ . Dabei ist die Summe  $d_A + d_K = 0,5 a \cdot \sqrt{3}$ . Minimaler Kationendurchmesser  $d'_K = d'_A = 0,25 a \sqrt{3}$ , das ist zugleich der Maximalwert von  $d_A$ . Weiteres Verkleinern von  $d_K$  führt zum Antifluorittyp über, der bei  $Li_2O$ ,  $Li_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $Ca_2S$  und  $Ca_2Se$  verwirklicht ist. Für den Fluorittyp gilt somit (Fig. 3):

Anionendurchmesser  $d_A$ :

$$0,4330 a \geq d_A \geq 0,1589 a$$

Kationendurchmesser  $d_K$ :

$$0,7071 a \geq d_K \geq 0,4330 a.$$

Daraus folgt, daß  $d_K \geq d_A$  ist.

Beim Antifluorittyp variieren die Durchmesser der Ionen in folgenden Grenzen:

$0,500 \cdot a \geq d_K \geq 0,4330 a \geq d_A \geq 0,366 a$ . Auch hier ist  $d_K > d_A$ . In diesen Fällen findet eine Berührung nur zwischen Anionen und Kationen statt; gleichnamige Ionen berühren sich nicht.

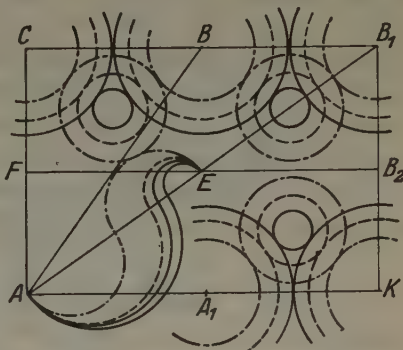


Fig. 3.

#### 4. B 1-Typ. Steinsalz.

Aus den bisher betrachteten Strukturen erhielten wir die folgenden Ionenradien:  $Li^+$  1,40–1,50 Å,  $Na^+$  1,72–1,99 Å,  $K^+$  2,00–2,23 Å,  $Rb^+$  2,12–2,26 Å,  $Cs^+$  2,39–2,72 Å und  $F^-$  0,60–0,70 Å,  $Cl^-$  1,12 bis 1,15 Å,  $Br^-$  1,26 Å,  $J^-$  1,36–1,50 Å,  $O^{2-}$  0,6–0,8 Å,  $S^{2-}$  1,00–1,10 Å. Ferner  $Mg^{2+}$  1,42–1,50 Å,  $Ca^{2+}$  1,75–1,99 Å,  $Sr^{2+}$  1,90–1,98 Å,  $Ba^{2+}$  2,08–2,17 Å,  $Cd^{2+}$  1,39–1,50 Å,  $Mn^{2+}$  1,30–1,50 Å,  $Fe^{2+}$  1,20 bis 1,35 Å,  $Co^{2+}$  1,22–1,50 Å,  $Ni^{2+}$  1,22–1,45 Å,  $Pb^{2+}$  1,62–1,86 Å. Mittels dieser Werte erhält man im Falle der B 1-Strukturen Summen, welche mit den bei diesen Strukturen bestehenden Gitterkonstanten in bester Übereinstimmung stehen. Auch diese Strukturen gehören somit, wie alle vorangehenden, zu jenen, bei welchen sich die Anionen als kleiner als die Kationen erweisen. Tatsächlich genügen im B 1-Typ die Radien der folgenden Beziehung (Fig. 4):

$$0,7071 a \geq d_K \geq 0,5000 a \geq d_A \geq 0,2929 a; \quad d_K + d_A = a.$$

Wenn die Ionendurchmesser aber der folgenden Beziehung:

$$a_1 \geq d_K \geq 0,866 a_1 \geq d_A \geq 0,7321 a_1; \quad d_K + d_A = 1,7321 a_1 = a$$

genügen, so erhält man den B 2-Typ (Fig. 5). Zahlreiche Verbindungen,

welche diesem Strukturtyp angehören, beweisen gleichfalls die Richtigkeit des vorstehenden Ergebnisses über das Verhältnis der Anionen- zur Kationengröße. Ausnahmen bestehen einzig im Zinkblendetypus. Man

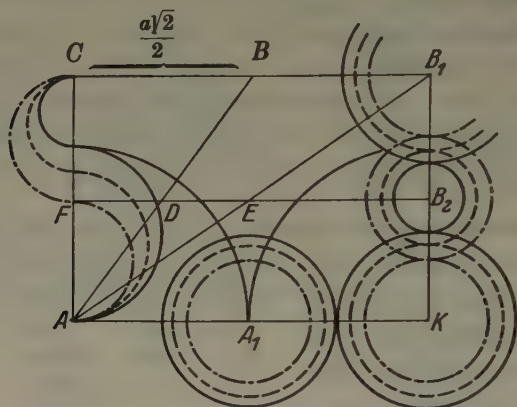


Fig. 4.

kann den *B* 3-Typ als einen gemischten Typ bezeichnen, weil in diesem sowohl Anionen, die kleiner als die Kationen sind, als auch solche, welche die Kationen an Größe übertreffen, möglich sind. Die Ionendurchmesser haben hier die folgende Bedingung zu erfüllen (Fig. 6):

$$0,7071 a \geq d_1 \geq 0,4330 a \geq d_2 \geq 0,1589 a \text{ und } d_1 + d_2 = 0,8660 a.$$

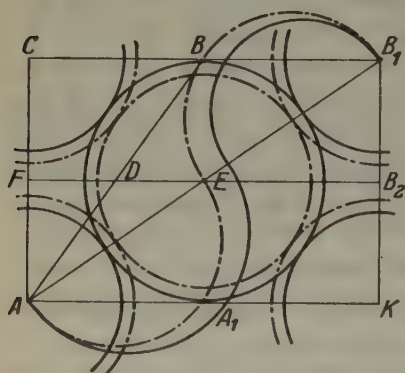


Fig. 5.

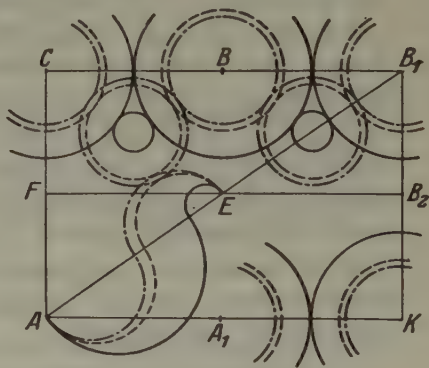


Fig. 6.

Wie aus der Substanztable zu dem *B* 3-Typ des SB hervorgeht, nähern sich hier die Ionendurchmesser dem mittleren Grenzwert  $0,4330 a$  und damit ihr Verhältnis zu einander dem Wert 1. Dabei schwanken aber die



Gitterkonstanten beträchtlich (um 6 Å). In den 23 untersuchten Verbindungen haben deren 20 kleinere Anionenradien und größere Kationenradien, und einzig in den drei Verbindungen  $CuJ$ ,  $BeSe$ ,  $BeTe$  sind umgekehrt die Kationen kleiner als die Anionen. In den Grenzwerten für die Ionenradien stimmen der  $B$  3-Typ und der  $C$  1-Typ überein; sie unterscheiden sich aber darin, daß nach dem vorhandenen Beobachtungsmaterial sich die Ionendurchmesser beim Zinkblendetyp dem mittleren Grenzwert von  $0,4330 a$  nähern und damit Anionen- und Kationendurchmesser einander ähnlich werden, während beim  $C$  1-Typ die Ionendurchmesser die äußeren Grenzwerte anstreben, wodurch die Anionengröße sich wesentlich von jener der Kationen entfernt, d. h. wesentlich unter diese letztere sinkt.

### Übersicht über die Ergebnisse.

Von an die 200 chemischen Verbindungen, welche der Berechnung unterworfen wurden, haben nur deren drei Anionendurchmesser ergeben, welche die Durchmesser der mit ihnen verbundenen Kationen übersteigen. In allen andern Kristallarten erhalten die Kationen die größeren Radienwerte. Ferner ergibt sich aus unseren Berechnungen, daß bei den so gefundenen Radienwerten die Unterschiede zwischen Atom- und Ionen-

Tab. V. Wirkungsbereiche und ihre Grenzwerte in einigen Strukturtypen.

$C$ 2-Typ: Pyrit.	$KA_2$
$0,7071 a \geq d_K \geq 0,4226 a$	
$0,4107 a \geq d_A \geq 0,0946 a$	
$d_K + d_A < a$ , also $d_A < d_K$ .	
$G$ 5-Typ: Perowskit.	$K^1K^2A_3$
$1,0000 a \geq d_{K^1} \geq 0,7071 a \geq d_{K^2} \geq 0,6821 a \geq d_A \geq 0,3179 a$	
$d_{K^1} + d_A = a$ , also $d_A < d_K$	
$C$ 1-Typ: Fluorit	$KA_2$
$B$ 3-Typ: Zinkblende	$KA$
$0,7071 a \geq d_K \geq 0,433 a \geq d_A \geq 0,1589 a$	
$d_A + d_K = 0,866 a$ , also $d_A < d_K$ .	
$C$ 1-Typ: Antifluorit	$K_2A$
$0,500 a \geq d_K \geq 0,433 a \geq d_A \geq 0,366 a$	
$d_A + d_K = 0,866 a$ , also $d_A < d_K$ .	
$B$ 1-Typ: Steinsalz.	$KA$
$0,7071 a \geq d_K \geq 0,500 a \geq d_A \geq 0,2929 a$	
$d_A + d_K = a$ , also $d_A < d_K$	
$B$ 2-Typ: Caesiumchlorid.	$KA$
$1,0000 a_1 \geq d_K \geq 0,866 a_1 \geq d_A \geq 0,7321 a_1$	
$d_A + d_A = 1,7321 a_1 = a$ , also $d_A < d_K$ .	

Tab. VI. Atom- und Ionenradien nach Pauling, Goldschmidt, Rinne und Pitschugin

Chem. Elemente	Radien in Å				
	Ionen		Atom	Bereich	Ionen
	Pauling	Goldschmidt		F. Rinne	Pitschugin
1 <i>H</i>	—	1,54	—	0,56	0,50—0,60
3 <i>Li</i>	0,60	0,78	1,57—1,52	1,50—1,51	1,40—1,50
4 <i>Be</i>	0,31	0,34	1,13—1,10		1,00—1,10
5 <i>B</i>	—	—	—	—	0,70—0,80
6 <i>C</i>	0,15; 2,5	0,2	0,77—0,71	0,78	0,60—0,75
7 <i>N</i>	0,11; 2,12	0,1—0,2	0,71	0,65	0,50—0,70
8 <i>O</i>	1,40; 0,09	1,32	0,41	0,63	0,60—0,80
9 <i>F</i>	1,36; 0,07	1,33	—	0,59	0,60—0,70
11 <i>Na</i>	0,95	0,98	1,92—1,86	1,76—1,86	1,70—1,73—1,94
12 <i>Mg</i>	0,65	0,78	1,60—1,55	1,49	1,32—1,50
13 <i>Al</i>	0,50	0,57	1,45—1,39	—	1,36—1,22
14 <i>Si</i>	0,41—2,71	0,39	1,17		1,00—1,14
15 <i>P</i>	0,34	0,35			1,00—1,10
16 <i>S</i>	1,84; 0,29	1,74; 0,34	0,9—1,0	1,00	1,00—1,10
17 <i>Cl</i>	1,81; 0,29	1,81	1,07	1,06	1,12—1,15
19 <i>K</i>	1,33	1,33	2,36—2,29	2,08	2,00—2,09—2,23
20 <i>Ca</i>	0,99	1,06	1,97—1,91	1,76	1,75—1,99
21 <i>Sc</i>	0,81	0,83	—	—	1,50
22 <i>Ti</i>	0,68	0,69—0,64	1,45—1,41		1,32—1,50
24 <i>Cr</i>	0,52	0,64	1,28—1,24		1,36
25 <i>Mn</i>	0,8; 0,5; 0,46	0,91; 0,7 0,52	1,30—1,26		1,30—1,55
26 <i>Fe</i>	0,75	0,83; 0,67	1,27; 1,26; 1,24		1,20—1,35
27 <i>Co</i>	0,72	0,83	1,26—1,22		1,20—1,36
28 <i>Ni</i>	0,69	0,78	1,24—1,21		1,22—1,28—1,30
29 <i>Cu</i>	0,96	0,96	1,28—1,24		1,20—1,27
30 <i>Zn</i>	0,74	0,83	1,37—1,34		1,26—1,35
32 <i>Ge</i>	0,53; 2,72	0,44	1,39—1,34		
33 <i>As</i>	1,47; 2,22	0,3—0,4	1,40—1,35		1,03—1,15
34 <i>Se</i>	1,98; 0,42	1,91; 0,35			1,18—1,22
35 <i>Br</i>	1,95	1,96	1,19	1,23	1,26
37 <i>Rb</i>	1,48	1,49	2,53; 2,46	2,24	2,12—2,26
38 <i>Sr</i>	1,13	1,27	2,16—2,10	1,98	1,90—1,98
39 <i>V</i>	0,93	1,06	1,81—1,76	1,47	1,33—1,50—1,84
40 <i>Zr</i>	0,80	0,87	1,60—1,55		1,48—1,60
41 <i>Nb</i>	0,70	0,69	1,46—1,43		1,41—1,50
42 <i>Mo</i>	0,62	0,68	1,40—1,36		1,30—1,40
44 <i>Ru</i>	0,63	0,65	1,32—1,28		1,30

Tab. VI (Fortsetzung)

Chem. Elemente		Radien in Å				
		Ionen		Atom	Bereich	Ionen
		Pauling	Goldschmidt		F. Rinne	Pitschugin
45	<i>Rh</i>	—	0,68	1,34—1,28	2,52 2,18	1,30
46	<i>Pd</i>	—	—	1,37—1,33		1,36
47	<i>Ag</i>	1,26	1,13	1,44—1,40		1,40—1,70
48	<i>Cd</i>	0,97	1,03	1,52—1,47		1,39—1,50
49	<i>In</i>	0,81	0,92	1,57—1,52		1,32
50	<i>Sn</i>	0,71; 2,14	0,74	1,58—1,53		1,35—1,45
51	<i>Sb</i>	0,62; 2,45	(0,90)	1,61—1,56		1,30—1,35
52	<i>Te</i>	2,21; 0,82	2,11; 0,89	1,33 (?)		1,33—1,40
53	<i>J</i>	2,16	2,20	1,36		1,36—1,50—1,55
55	<i>Cs</i>	1,69	1,65	2,74; 0,66		2,39—2,45—2,72
56	<i>Ba</i>	1,35	1,43	2,25—2,18	1,99—2,17	
57	<i>La</i>	1,15	1,22	1,86—1,80	1,80—1,90—1,95	
58	<i>Ce</i>	1,01	1,18—1,02	1,81—1,76	1,65—1,75	
73	<i>Ta</i>	—	0,69 (?)	1,46—1,42	1,48	
74	<i>W</i>	0,66	0,68	1,41—1,37	1,35—1,40	
76	<i>Os</i>	0,65	0,67	1,34—1,30	1,30	
77	<i>Ir</i>	0,64	0,66	1,35—1,31	1,30	
78	<i>Pt</i>			1,38—1,34	1,35	
79	<i>Au</i>	1,37	1,37	1,44—1,40	1,40	
80	<i>Hg</i>	1,10	1,12	1,55—1,40	1,40—1,52	
81	<i>Tl</i>	0,95; 1,44	1,49; 1,05	1,71—1,66	2,00—2,18	
82	<i>Pb</i>	1,21; 0,84	1,32—0,84	1,74—1,69	1,62—1,86	
83	<i>Bi</i>	0,74	—	1,88—1,77	1,46—1,56	
90	<i>Th</i>	1,02	1,10	1,80—1,75	1,60—1,80	
92	<i>U</i>	0,97	1,05	1,60—1,49	1,67—1,87	

radius kleinere, plausiblere Werte annehmen. Die Grenzwerte für die Anionendurchmesser und die Kationendurchmesser in den betrachteten Strukturen finden sich in Tab. V zusammengestellt. Sodann wird in Tab. VI eine Zusammenstellung der nach unserem Verfahren ermittelten Ionenradien gegeben. Zum Vergleich sind den neuen Werten die früheren von L. Pauling, V. M. Goldschmidt (Atomradien und Ionenradien) und F. Rinne angeführt.

Moskau, 20. Februar 1938.

Eingegangen am 28. Februar 1938.

# On the Crystal Structure of Talc and Pyrophyllite.

By Sterling B. Hendricks,

Bureau of Chemistry and Soils, Washington, D. C.

## Introduction and Source of Materials.

Insight into the structures of the chlorites, kaolin minerals, pyrophyllite, talc, and micas was first gained by Pauling in 1930 (1). Consequences of Pauling's concepts have been examined in detail by Gruner and he has advanced complete structures for talc and pyrophyllite (2). The following study of single crystals of these two minerals was undertaken since previous experimental data had been obtained entirely from powder photographs. It was also thought that random factors of the type found in dickite (3) might be present, and this proved to be true.

The pyrophyllite specimen consisted of radiated yellowish crystal aggregates from Moore County, N. C. (U. S. N. M. No. 97369). Chemical analyses, kindly carried out by Mrs. C. S. Rist of this laboratory, as given below show that the composition is near  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , there being slight replacement of Si by Al and of Al by Fe.

	Observed	calculated
$Al_2O_3$	28.25	28.30
$MgO + CaO$	0.12	
$K_2O + Na_2O$	0.06	
$SiO_2$	66.04	66.70
$Fe_2O_3$	0.64	(includes ferrous)
$H_2O$ at $1000^\circ$	5.02	5.00

Small cleavage fragments parallel to (001) could readily be obtained with but minor distortion as judged by lengths of X-ray reflections on Weissenberg photographs. Crystals in the aggregate are elongated along the  $a$  axis; those used in this work were cut to be roughly equidimensional.

Dr. Foshag of the United States National Museum also kindly made available a beautiful specimen of talc (U. S. N. M. No. 82519) from Harford County, Maryland, the locality from which Gruner obtained his material. It was formed of large clear folia with an optic axis normal to (001), the tabular face parallel to the perfect cleavage. Single crystals showing but slight distortion and of suitable size for the X-ray work were cut parallel to the  $a$  and  $b$  axes which are the extinction directions in these sheets,  $b$  being the optic normal.



## X-ray Data and Structure Analyses.

Rotating crystal, equatorial zone, and first layer line Weissenberg photographs were taken with various exposure times of both talc and pyrophyllite rotating about the  $a$  and  $b$  axes and 3rd layer lines about the  $b$  axis. Typical photographs, of high density to facilitate reproduction, illustrating the extent of crystal distortion are shown in Fig. 1 (a) (b)

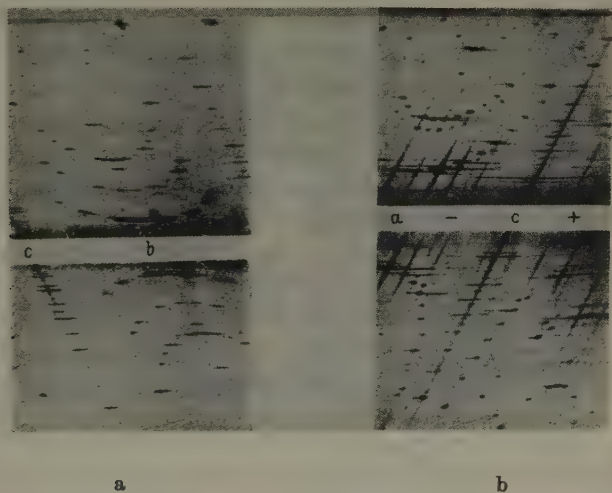


Fig. 1. a) Equatorial zone Weissenberg photograph of pyrophyllite about the  $a$  axis,  $CuK$  radiation. b) Equatorial zone Weissenberg photograph of talc about the  $b$  axis,  $CuK$  radiation.

More than fifty photographs were taken from various crystals,  $CuK$  radiation being used throughout.

Lattice dimensions were obtained from the layer line photographs and from the spacing of  $(00l)$  measured against  $\beta$   $Al_2O_3$  as reference. Weissenberg and supplementary Laue photographs show that the crystals are monoclinic. The monoclinic angle  $\beta$  was measured directly on the equatorial zone Weissenberg photographs about the  $b$  axis, the crystals being carefully aligned. It was also calculated from the relative spacings of  $(400)$  and  $(40\bar{4})$  of pyrophyllite, and  $(602)$  and  $(60\bar{1}0)$  of talc. Results obtained are shown in the table on the next page. These differ but slightly from the values given by Gruner.

Pauling (1) and Gruner (2) have shown that pyrophyllite is formed by superposition of  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  layers along the  $c$  axis similar to the  $((OH)_2Al_2AlSi_3O_{10})_n^{n+}$  layers of the micas. Observed intensities

Pyrophyllite			Talc	
$d_{001}$	18.27		18.58	± .03
$a$	5.15	± .02	5.27	.02
$b$	8.88	.02	9.13	.03
$c$	18.60	.04	18.88	.05
$\beta$	100° 45' ± 30'		100° 45' ± 15'	

from various orders of (001) are compared with Gruner's calculated values in Table I. Since the agreement is quite satisfactory there can be but little doubt that the suggested structure within the layer is correct (that is,  $c$  parameters are those given by Gruner) and it only remains to determine the manner in which the layers are superimposed in the  $a$  and  $b$  directions. It further is verified that all ( $hkl$ ) reflections with ( $h + k$ ) odd are absent and ( $h0l$ ) appear only when  $h$  and  $l$  are even. The space group therefore is either  $C_{2n}^6 - C2/c$ , as found by Gruner, or  $C_s^4 - Cc$ .

Discussion of possible structures can follow similar lines to that of muscovite as given by Jackson and West (4). Two hexagonal  $(Si_2O_5)_n$  layers are to be arranged about aluminum or magnesium ions and hydroxyl groups to form  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  or  $((OH)_2Mg_3Si_4O_{10})_n$  layers having a close

Table I. Observed and Calculated Relative Intensities of (00 $l$ ) Reflections from Talc and Pyrophyllite (Cu-K-Radiation).

Order	Pyrophyllite		Talc	
	Int. obs.	Calc. by Gruner	Int. obs.	Calc. by Gruner
2	mw	13	mw	31
4	ms-m	24	w	9
6	vs	156	vs	202
8	mw	48	vw	27
10	ms	65	m	44
12	w	22	mw	35
14	m	42	m	50
16	vw	29	mw	40
18	vw		mw	
20	m		m	
22	mw		m	

packed arrangement of oxygen atoms and hydroxyl groups around aluminum or magnesium atoms. There are two general ways of doing this:

1. The upper  $(Si_2O_5)_n$  layer is displaced in its plane with respect to the lower layer by  $1/3 a_0$  normal to the  $b$  axis. There are two possible positions for the  $Al$  atoms:

- a) so placed that the complete layer has a reflection plane parallel to (010),
  - b) or displaced by  $1/3 b_0$  along  $b$  with respect to position a.
2. The upper layer is displaced by  $1/3 a_0$  in its plane along a direction at  $30^\circ$  to the  $b$  axis with Al atoms so placed that:
- a) the complete layer has a reflection plane at an angle of  $60^\circ$  to (010) in which case the  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  layer has a center of symmetry,
  - b) or displaced by  $1/3 b_0$  along the  $b$  axis.

Arrangements 1 b and 2 a are shown in Fig. 2. The layers are to be superimposed with either the symmetry of  $C_{2n}^6 - C 2/c$  for 1 a, 1 b, and 2 a or  $C_s^4 - Cc$  for 1 a, 1 b, 2 a, and 2 b. In either 1 or 2 the upper  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  layer can be shifted by  $+x$  or  $-x$  with respect to the

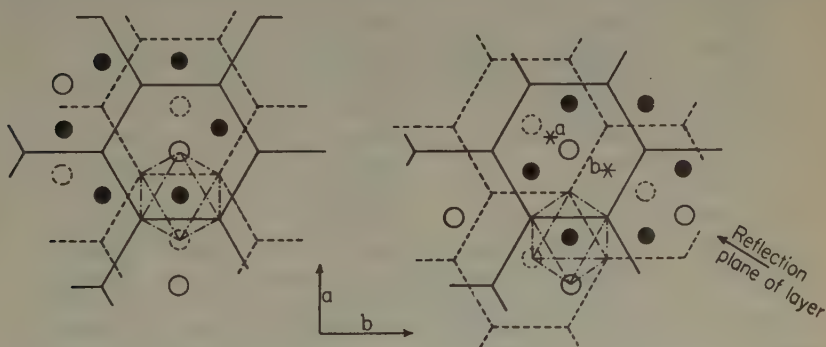


Fig. 2. Possible methods of forming  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  layers in projection on (001). Aluminium ions are shown as blackened circles and hydroxyl ions as open circles. Hexagonal rings represent  $(Si_2O_5)_n$  sheets, Si and oxygen ions being at the corners in projection, and oxygen ions at the centers of edges. Upper layers are shown as full lines and lower ones as dotted; octahedral groups of ions around aluminum are indicated.

lower layer, the shift determining the monoclinic angle  $\beta$ ; the  $-x$  shift will be designated by primes. In the case of talc  $a$  and  $b$  structures are identical for X-ray scattering as also are  $a'$  and  $b'$ .

It is best to consider  $(h0l)$  reflections in restricting the structure since they do not differentiate between  $a$  and  $b$  for pyrophyllite under 1, 1', 2, and 2'. Observed intensities and calculated amplitudes are listed in Table II and it can be seen that only structures 2a and 2b lead to satisfactory agreement with some question about (406). The agreement for (40l) is quite as satisfactory for 1 a and 1 b but (206), (20 $\bar{6}$ ), (208),

and (208) are in definite disagreement. Observed intensities and calculated amplitudes for talc are listed in Table III and again it is to be observed that best agreement is obtained for 2. Arrangements 1' and 2' led

Table II. Observed Intensities and Calculated Amplitudes for Various Pyrophyllite Structures.

		F/8							
Plane	Int.	(1' a)	(1' b)	(1a)	(1b)	(2' a)	(2' b)	(2a)	(2b)
202	vw	- 28.7		-	4.3	ca. 30		-	5.0
20 $\bar{2}$	w			-	5.3				3.3
204	mw		3.7		12.9				13.0
20 $\bar{4}$	ms	-	9.6		36.7				31.0
206	vw				6.3			-	1.0
20 $\bar{6}$	m	-	17.4	-	8.3				17.3
208	a				10.7				3.6
20 $\bar{8}$	vw				8.5				4.7
400	mw				28.3				30.2
402	vw				2.5			-	1.0
40 $\bar{2}$	w			-	8.5				5.0
404	vw				8.1				6.4
40 $\bar{4}$	mw-w			-	21.6			-	21.1
406	w				22.7				24.1
40 $\bar{6}$	a				9.5				11.4
408	a				2.5				2.0
40 $\bar{8}$	vw				13.0				9.4

Table III. Observed Intensities and Calculated Amplitudes for Talc Structures.

[illegible]



to serious discrepancies. For talc too the (40 $l$ ) calculated amplitudes are similar for 1 and 2 but the (20 $l$ ) amplitudes are much the better for 1.

Talc or pyrophyllite layers can be superimposed in two ways according to arrangement 2a with the symmetry of the space group  $C_{2h}^6 - C2/c$ . These correspond to taking the center of symmetry at  $a$  or  $b$  within a sheet as shown in Fig. 2b; Gruner's structure being the latter. In considering these structures it is best to use (0 $kl$ ) reflections since they do not require separate treatment of prime arrangements. Poor agreement as shown in Table IV eliminates both possibilities.

Table IV. Observed Intensities and Calculated Amplitudes for Talc and Pyrophyllite Structures Based on  $C_{2h}^6 - C2/c$  Arrangement 2a, b with Center of Symmetry at  $b$  (Gruner's Structure) and at  $a$  of Fig. 2.

Plane	Observed intensities and calculated amplitudes					
		Talc		Pyrophyllite		
		b	a		b	a
021	s	13.0	-12.2	vs	13.0	-12.2
022	vw	- 3.3	3.3	a	- 8.0	7.9
023	ms	1.4	- 3.0	mw	1.4	- 3.0
024	mw-w	- 6.0	6.5	a	-10.5	11.0
040	a	- 3.1		a	- 7.5	
041	a	5.6		w	5.6	
042	a	4.0		a	0.4	
043	w	- 6.0		mw	- 6.0	
044	a	- 2.0		a	- 5.8	
045	vw	- 0.6		vw	- 0.6	
046	a	- 3.2		a	- 7.0	

Structures with arrangements 2a or 2b for pyrophyllite and 2 for talc based on space group  $C_s^4 - Cc$  remain to be considered. For the sake of clarity parameters giving  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  and  $((OH)_2Mg_3Si_4O_{10})_n$  layers are listed in Table V. All parameters are fixed except a single one  $Y$ , giving the relative translation along the  $b$  axis of two layers crossing the unit of structure. Structure 2b for pyrophyllite has  $Al$  atoms at  $y = Y$  and  $y = Y + 2/3$  while for 2a the values are  $Y$  and  $Y + 1/3$ . Since  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  are closely equivalent in scattering power only the structure indicated in the table, simply called 2, need be considered for talc.

Attention should now be called to some general features of the diffraction data. It is observed, with Gruner, that ( $hkl$ ) with  $k = 3n$

Table V. Parameters for Talc and Pyrophyllite Structures Based on Space Group *Cc*.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i> = <i>Y</i> +	<i>z</i>	Atom	<i>x</i>	<i>y</i> = <i>Y</i> +	<i>z</i>
<i>Mg</i>	0	2/3	0	<i>O</i>	−0.25	7/12	−.176
<i>Al</i>	0	0	0	<i>O</i>	.525	3/4	.176
<i>Al</i>	0	1/3	0	<i>O</i>	−.525	7/12	−.176
( <i>OH</i> )	.203	1/2	.058	<i>O</i>	.275	0	.176
( <i>OH</i> )	−.203	5/6	−.058	<i>O</i>	−.275	1/3	−.176
<i>O</i>	.203	5/6	.058	<i>Si</i>	.261	5/6	.143
<i>O</i>	−.203	1/2	−.058	<i>Si</i>	−.261	1/2	−.143
<i>O</i>	.203	1/6	.058	<i>Si</i>	.761	2/3	.143
<i>O</i>	−.203	1/6	−.058	<i>Si</i>	−.761	2/3	−.143
<i>O</i>	.025	3/4	.176				

and *l* odd are absent and that in general the (*h* 3*n* *l*) reflections with *l* even are most intense, particularly (060). This is different from dickite where (*h*3*l*) reflections with *l* odd were absent and can only be explained if  $Y = n \cdot 1/6$ . Observed intensities are compared with Gruner's calculated values for some planes of this type in Table VI, Gruner's  $C_{2h}^6 - C2/c$  structure 2*a* with center of symmetry *b* being equivalent to  $C_s^4 - Cc$  structure 2.

Table VI. Observed and Calculated Intensities (Gruner) for some (*h*3*l*) Reflections of Talc and Pyrophyllite.

Plane	Obs. and Calc. Intensities				Talc		
	Talc		Pyrophyllite		Plane	Intensities	
130	m	8	mw	1	330	ms	56
132	ms	42	m	70	332	vs	200
132	vs	200	ms	156	332	a	
134	vw	5	vw	15	334	m	54
134	ms	109	mw	87	334	a	15
136	ms	45	m	28	336	a	
136	w	22	w	40	336	ms	
138	a	2	a	0	338	vw	16
138	ms	150	mw	117	338	mw	
13.10	a	40	a	4	33 40	mw	
13.12	m	220	ms	193	33 42	vw	
13.14					33 44	s	

Although there are some deviations, even moderately serious ones, the general agreement is quite good.

Since (*0kl*) reflections with  $k \neq n \cdot 3$  are most crucial for testing the remaining structures their intensities as taken from equatorial zone Weissenberg photographs are summarized in Table VII. Calculated

Table VII.  
Observed Intensities of (*0kl*) Reflections for Talc  
and Pyrophyllite (Pyr.).

Plane	Intensity		Plane	Intensity		Plane	Intensity	
	Talc	Pyr.		Talc	Pyr.		Talc	Pyr.
020	vw		040	a		060	vs	vs
021	s	vs	041	a	w	061	a	a
022	vw	a	042	a	a	062	ms	mw
023	ms	mw	043	w	mw	063	a	a
024	mw-w	a	044	a	a	064	a	vw
025	vw	w	045	mw	vw	065	a	a
026	vw		046	a	a	066	a	m
027	mw-w		047	vw	m	067	a	a
028	a		048	a	a	068	w	w
029	vw		049	vw	m			
02 10	a		04 10	a	a			
02 11	a		04 11	vw	a			
02 12	a		04 12	a	a			
02 13	vw		04 13	vw	vw			
02 14	a		04 14	a				
02 15	a		04 15	w				
02 16	a		04 16	a				
02 17	vw		04 17	mw				

intensities for *Cc*—*2a*, *b* structures having all permissible values of  $Y = n \cdot 1/6$  are listed in Table VIII. *Agreement with observed intensities is very poor and thus all structures strictly compatible with space group requirements are eliminated as was the case for dickite.*

### Discussion of Random Structures.

The physical character of the lattice, formed as it is from uncharged sheets, suggests that various values of *Y* might be required even within a particular crystal. Close packing of oxygen ions on the top of one layer with those on the bottom of another is impossible; the best that can be done is to bring each oxygen ion near two or three others in the neighboring sheets. Some methods of stacking one layer upon another with  $Y = n \cdot 1/12$  are shown in Fig. 3. Oxygen ions in structures with  $Y = 0$  or  $1/3$  each have two nearest neighbors, ca. 3 Å away, in adjoining sheets and the structures do not differ essentially until the lower part of the  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  layer is reached. This is also the case for  $Y = 1/12$  and  $1/4$  except that two of the six crystallographically different oxygen ions have three neighboring oxygen ions in the adjoining sheet. For  $Y = 1/6$  this is reduced to a single oxygen ion, at about 2.7 Å, and this also holds

Table VIII.

Calculation of Structure Amplitudes and Intensities for some (*Ok**l*) Reflections of Talc and Pyrophyllite According to Structures 2a and b of space Group *Cc*.

[illegible]

Tail

020	vw	-9	0	8	-7	0	5	16	0	26	-18	0	10	0	8
021	s	11	-8	18	11	0	12	-22	8	55	-25	-8	11	14	0
022	vw	4	-23	55	3	23	54	-7	0	5	6	0	-4	-23	23
023	ms	-1	13	17	0	0	0	-13	-13	17	-4	12	2	2	0
024	mw-w	5	13	19	4	-13	17	-9	0	8	10	0	-6	15	-4
025	vw	10	-1	10	10	0	10	-20	1	40	23	-2	-10	2	-12

Pyrophyllite *a*

020	-4	0	2	7	0	5	-3	0	1	-4	0	-3	0	7	0
021	11	-12	26	11	4	14	-22	8	55	11	-4	11	0	-22	4
022	8	-23	60	-15	23	75	7	0	5	8	-23	7	0	15	0
023	mmw	9	8	-1	4	2	-13	13	17	-4	18	-1	0	2	-18
024	a	0	27	-18	-13	49	8	0	6	10	13	8	-13	-18	0
025	w	-5	12	10	4	12	-20	1	40	10	3	10	11	-20	-3



for  $Y = 5/12$  save that one oxygen ion has no very near lower neighbors since it is at the center of a hexagonal ring (note Fig. 3).

It thus seems reasonable that the actual structure might be formed by combinations of  $Y = 0, 1/12, 1/4$  and  $1/3$ . Combinations with equal weights of  $Y = 1/12$  and  $1/4$  too would require  $(h3l)$  and  $(h6l)$  with  $l$  odd to be absent as do  $Y = 0$  or  $1/3$ . However combinations of structure

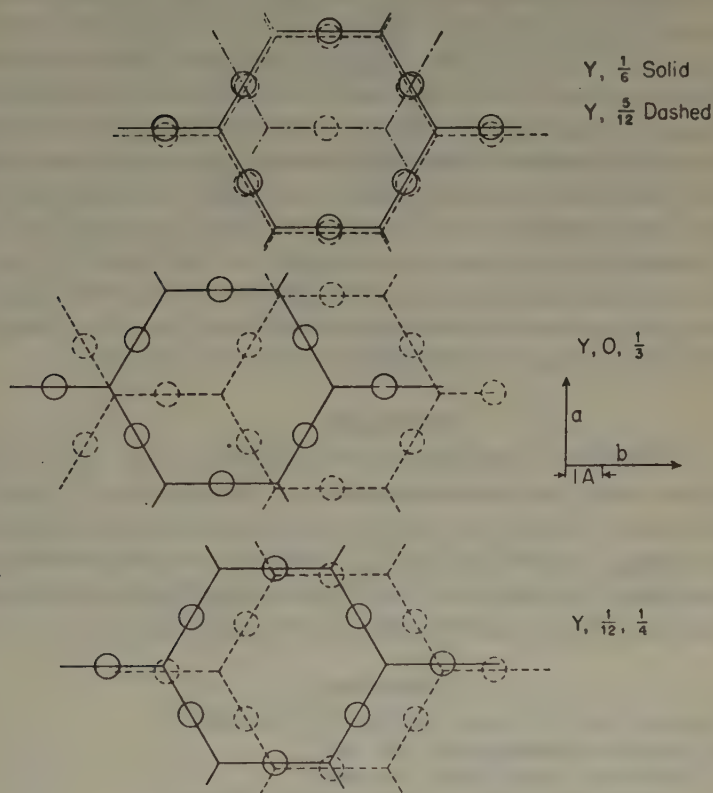


Fig. 3. Some possible methods of superimposing  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  layers according to space group  $Cc$  structure 2a. Oxygen ions in the bottom of the upper layer are shown as full circles, those in the top of the bottom layer as dotted circles. The separation of two sheets of oxygen ions is ca 2.73 Å.

amplitudes of these for talc with phases as shown in Table VIII are not in agreement with observed intensities. Arbitrary procedures were tried and moderate agreement was found by combination of  $Y = -0, 1/12$  and  $1/4$ , the minus sign indicating a change of sign, that is of phase, in A

and  $B$  as listed in Table VIII. Such agreement is not considered particularly significant since one could hardly hope to arrive at the correct random structure by stochastic methods.

Several other items demand some comment. Gruner's very careful recording of the powder photographic data of the two minerals is not in entire agreement with the single crystal data. He had to contend with crystal distortion in reduction of his powders and with preferred orientation in mounting them, either might have affected intensities. Moreover, there is a real chance that statistical structures might vary from specimen to specimen. Both piezo and pyroelectric tests were negative hence there is no criterion of symmetry in them. Actually the very factors that lead to the statistical structure would be expected to reduce both pyro and piezoelectric moments. Finally one further regularity of the diffraction data should be pointed out; it is observed that reflections are usually absent or, at the most, of low intensity for  $(0kl)$  with  $k = 2$  or  $4$  and  $l$  even for both talc and pyrophyllite. This affords another basis for eliminating structures strictly compatible with space group requirements since both it and absence of  $(06l)$  with  $l$  odd cannot be satisfied.

### Summary.

X-ray diffraction data obtained from single crystals of talc and pyrophyllite verify the lattice dimensions as determined by Gruner. The structures are fixed in the  $a$  and  $c$  directions but individual  $((OH)_2Al_2Si_4O_{10})_n$  or  $((OH)_2Mg_3Si_4O_{10})_n$  layers are randomly shifted by some multiples of  $b/6$  along the  $b$  axis. Most neighboring layers probably have the same relation as two layers in the space group  $C_6^4 - Cc$ .

### References.

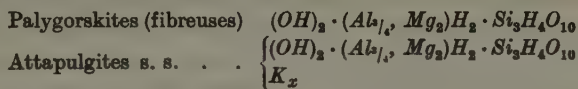
1. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **16** (1930) 423.
2. J. W. Gruner, Z. Kristallogr. **88** (1934) 442.
3. S. B. Hendricks, Amer. Mineral. (in press).
4. W. W. Jackson and J. West, Z. Kristallogr. **76** (1930) 244.

Received 8 March 1938.

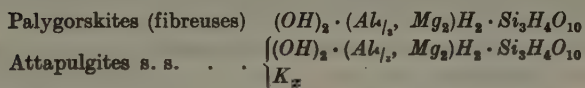
## Erratum.

J. de Lapparent: Formules structurales et classification des argiles (Z. Kristallogr. (A) 98 (1937) 233—258).

p. 257 (Tableau des argiles) au lieu de



lire



## Bücherbesprechung.

H. A. Stuart und H.-G. Trieschmann: **Lichtzerstreuung.** Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Band 8, Abschnitt II. Leipzig 1936, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. IX, 191 Seiten, 20 S. Register und 17 S. Tabelle  $\sin \alpha/\alpha$ . Mit 76 Abb. Preis brosch. RM. 24.—.

H. A. Stuart gibt eine klare und gediegene Darstellung der Streuung des Lichtes an Kolloiden und an molekularen Systemen unter besonderer Berücksichtigung der Depolarisation des Streulichts und der Polarisierung im Ramaneffekt. Beide Erscheinungen gestatten Rückschlüsse auf die anisotropen Eigenschaften der Moleküle, insbesondere ihre tensorielle Polarisierbarkeit.

H.-G. Trieschmann behandelt die Theorie und die experimentellen Methoden zur Ermittlung des Atom- bzw. Molekülfaktors für die Streuung der Röntgenstrahlen vornehmlich an Gasen und Flüssigkeiten. Der Beitrag ist klar und instruktiv, aber doch in Teilen hinter dem Stand der Entwicklung zur Zeit seines Erscheinens (1936) zurück. So bleibt die Verbesserung der Hartreemethode durch Fock unberücksichtigt und für die Frequenzabhängigkeit des Atomfaktors erscheint die Kallmann-Marksche Arbeit von 1927 als die letzte Lösung. Anlage und Stil dieses Kapitels scheinen dem Referenten unnötig breit. Die Tabelle der innermolekularen Atomabstände aus Röntgenstreuung an Kristallen und Gasen, aus Elektronenbeugung und aus den Bandenspektren wird Vielen willkommen sein. Ewald.

## Eingegangene Bücher.

Scheibe, Adolf, **Piezoelektrizität des Quarzes.** (= Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftl. Reihe, Band 45.) Dresden: Theodor Steinkopff, 1938. Preis RM 20.—, Lw. RM 24.—.

Koeppel, Claus, **Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen.** (Chemie und Technik der Gegenwart.) Leipzig: S. Hirzel, 1938. Preis RM 15,50, Lw. RM 17.—.

Sueß, Franz, Ed., **Bausteine zu einem System der Tektogenese.** (= Fortschritte der Geologie und Paläontologie, Band XIII, Heft 43.) Berlin: Gebr. Borntraeger, 1938. Preis RM 15.—.

Ruhemann, M. & B., **Low Temperature Physics.** Cambridge: At the University Press, 1937. Preis 18 sh.

Wooster, A. W., **A Text Book on Crystal Physics.** Cambridge: At the University Press, 1938. Preis 15 sh.



# Die Struktur des Pollucits $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Von St. v. Náray-Szabó, Szeged.

Die Zusammensetzung dieses seltenen Cäsium-Aluminiumsilikats wurde früher durch die Formel  $\text{H}_2\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ausgedrückt, doch haben Goßner und Reindl<sup>1)</sup> sowie Strunz<sup>2)</sup> bewiesen, daß die wahre Formel ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  ist, wobei isomorpher Ersatz von Si und Al eintreten kann. Nach der Arbeit von Strunz sind in der kubischen Elementarzelle mit der Kante  $a = 13,71 \text{ \AA}$  außer 16 Formelgewichten obiger Zusammensetzung noch 6,6 bzw. 4,05 Moleküle Wasser enthalten. Die Raumgruppe ist  $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ .

Die genannten Autoren weisen auf die Ähnlichkeit mit Leucit und Analcim hin, doch konnten sie die Kristallstruktur nicht bestimmen. Ich habe daher Schwenkaufnahmen um  $[001]$  mit Cu- und Mo-Strahlung von einem etwa 2 g wiegenden Kristall (Dr. F. Krantz, Bonn) gemacht. Dieser Kristall von Elba war wasserklar, mit stark korrodierten und nur teilweise ausgebildeten Flächen, von denen aber (100) und (211) brauchbar waren. Es stand mir auch ein Bruchstück von Buckfield, Oxford Co., Maine, USA., zur Verfügung, von welchem ein 0,5 mm dicker Parallelschliff gefertigt wurde. Der Schliff zeigte keine Spur von Doppelbrechung und verhielt sich vollständig isotrop.

Die Indizierung der zahlreichen Reflexe an den zylindrischen Filmen ( $r_{\text{eff}} = 50 \text{ mm}$ ) ergab, daß ( $hkl$ ) nur mit  $h + k + l = \text{gerade}$  auftritt. Ferner fehlt ( $0kl$ ), wenn  $k$  oder  $l$  ungerade sind, und ( $hhl$ ), wenn  $2h + l$  nicht ein Vielfaches von 4 ist. Dies sind die von der Raumgruppe  $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$  geforderten Auslöschungen. Doch zeigt die nähere Untersuchung der Struktur, daß die Symmetrie nur pseudokubisch sein kann. — Die Kante des Elementarwinkels fand ich zu  $a = 13,74 \text{ \AA}$ .

Wollen wir die 16 Cs-, 16 Al-, 32 Si- und 96 O-Ionen in der Raumgruppe  $O_h^{10}$  unterbringen, so stehen dazu zwei 16zählige Punktlagen (a) 000 usw. und (b)  $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$  usw. sowie eine 32zählige Punktlage (c) xxx usw. zur Verfügung. Es ist aber angesichts der bekannten Ionenradien von Cs, Al und Si unmöglich, alle diese Ionen auf den trigonalen Achsen unterzubringen, da in diesem Falle ihr mittlerer Abstand nur etwa  $1,5 \text{ \AA}$  ausmachen würde, wogegen schon der Radius des Cs-Ions etwa  $1,7 \text{ \AA}$

1) Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1932, 330.

2) Z. Kristallogr. 95 (1936) 1.

beträgt. Es handelt sich um dieselbe Schwierigkeit, die bei der Bestimmung der Struktur des Analcims durch Taylor<sup>1)</sup> auftrat.

Nun ist aber die Ähnlichkeit der Zelle des Pollucits mit der des Analcims sehr auffallend. Die chemische Formel des Analcims ist  $NaAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ , Raumgruppe  $O_h^{10}$ ,  $a = 13,7 \text{ \AA}$ . Analcim zeigt oft „optische Anomalien“, d. h. doppelbrechende Sektoren verschiedener Orientierung, ist also nur pseudokubisch.

Pollucit kann nicht die Taylorsche Analcimstruktur haben, da Strunz, der die Intensitäten einer Pulveraufnahme von Pollucit unter Annahme dieser Struktur berechnen wollte, in mehreren Fällen große Abweichungen fand.

Da die erwähnte Ähnlichkeit doch sehr überzeugend ist, habe ich versucht — ebenso wie Taylor —, die 16 *Al*- und 32 *Si*-Ionen in eine gemeinsame 48zählige Lage zu setzen. Dann erhalten wir mit Zugrundelegung einer tetraedrischen Anordnung der Sauerstoffionen vom Durchmesser etwa  $2,66 \text{ \AA}$  dasselbe räumliche Gerüst von  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraedern, wie Taylor für Analcim angibt, und auch die Parameter der 48 (*Al*, *Si*)-Ionen und der 96 *O*-Ionen bleiben dieselben. Wegen der Unterbringung von verschiedenen Ionen in einer gemeinsamen Punktlage wird diese Struktur in der Wahrheit nur tetragonale Symmetrie besitzen, und zwar bei Annahme der Kristallklasse  $D_{4h}$  die Raumgruppe  $D_{4h}^{20}$ . Nun gibt es für die 16 *Cs*-Ionen in  $O_h^{10}$  zwei Möglichkeiten (*a*) und (*b*), sowie die von Taylor für die 16 *Na*-Ionen des Analcims gewählte Möglichkeit, d. h. die Besetzung von zwei Drittel der 24zähligen Punktlage (*c*)  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  usw. Letztere gibt keine Übereinstimmung, ebenso wenig die Punktlage (*a*). Setzen wir aber die 16 *Cs*-Ionen in die Punktlage (*b*), so erhalten wir eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten (Tab. I).

Die Koordinaten sind somit die folgenden:

In $O_h^{10} - I a 3 d$	In $D_{4h}^{20} - I 4/a c d$
16 <i>Cs</i> : ( <i>b</i> ) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ usw.	16 <i>Cs</i> : ( <i>f</i> ) $x, x, \frac{1}{2}$ usw., $x = 0,125$
48 ( <i>Si</i> , <i>Al</i> ): ( <i>g</i> ) $x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$ usw., $x = 0,661$ ;	16 <i>Al</i> : ( <i>f</i> ) $x = 0,339$
96 <i>O</i> : ( <i>h</i> ) $xyz$ usw., $x = 0,111$ , $y = 0,131$ , $z = 0,722$ .	32 <i>Si</i> : ( <i>g</i> ) $xyz$ usw., $x = 0,125$ , $y = 0,411$ , $z = 0,424$ ; 32 <i>O</i> <sub>I</sub> ( <i>g</i> ) $x = 0,119$ , $y = 0,111$ , $z = 0,653$ ; 32 <i>O</i> <sub>II</sub> ( <i>g</i> ) $x = 0,131$ , $y = 0,472$ , $z = 0,736$ ; 32 <i>O</i> <sub>III</sub> ( <i>g</i> ) $x = 0,278$ , $y = 0,139$ , $z = 0,756$ .

1) Z. Kristallogr. 74 (1930) 4.

Tabelle I. Geschätzte und berechnete Intensitäten der Reflexionen des Pollucits ( $CuK_\alpha$ ).

$hkl$	$\sin \vartheta$	$\Theta^*)$	$F$	$F^2 \Theta \cdot 10^{-4}^*)$	Int. gesch.
112	138	7,2	— 117	10,1	4
220	160	6,1	— 57	2,0	3
132	210	4,5	— 330	49,0	12
400	224	4,2	— 1386	581	> 20
420	252	3,7	66	1,6	3
332	263	3,4	570	105	15
224	276	3,3	45	0,67	2
134	286	3,0	— 99	2,9	4—5
152	308	2,8	223	14,2	5
440	320	2,8	843	198	20
352	347	2,4	— 342	28	6
116	347	2,4	143	4,9	4
620	358	2,3	84	1,6	3
154	365	2,2	31	0,21	1—2
136	382	2,1	276	16	6
444	391	2,1	— 489	50,3	12
354	397	2,0	44	0,39	1
640	405	2,0	138	3,8	4—5
336	413	1,9	— 428	34,8	12
552	413	1,9	— 298	16,9	6
172	413	1,9	322	19,7	8
246	422	1,9	— 67	0,85	1—2
372	443	1,75	— 502	44,1	12
156	443	1,75	— 148	3,84	4
800	449	1,7	904	139	20
174	456	1,7	119	2,41	4
820	465	1,7	— 75	0,96	4
356	472	1,6	260	10,8	4
660	481	1,6	— 110	1,94	3—4
228	481	1,6	— 36	0,21	1—2
138	485	1,5	114	1,95	3—4
374	485	1,5	— 42	0,26	1
572	499	1,45	— 363	19,2	8
840	504	1,45	— 659	63	15
248	513	1,4	40	0,22	2
192	521	1,3	— 112	1,6	2
556	521	1,3	257	8,6	4
176	521	1,3	— 277	10,0	6
664	527	1,3	87	0,99	3
574	534	1,3	— 79	0,81	1
158	534	1,3	— 31	0,12	0

\*)  $\Theta = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}$ .

Tabelle I (Fortsetzung).

$hkl$	$\sin \theta$	$\theta$	$F$	$F^2 \theta \cdot 10^{-4}$	Int. gesch.
392	545	4,3	136	2,4	2
376	545	4,3	366	17,4	8
448	551	4,2	457	25	9
358	558	4,2	— 59	0,42	1—2
194	558	4,2	— 37	0,16	1
860	564	4,2	153	2,8	4
1, 1, 10	567	4,2	— 388	18,1	9
772	567	4,2	485	28,2	10
1020	576	4,1	— 58	0,37	1—2
1, 3, 10	591	4,1	— 381	16,0	9
1040	608	4,0	— 111	1,23	2
3, 3, 10	610	4,0	396	15,7	8
1, 5, 10	634	4,0	379	10,8	7
880	637	4,0	546	29,8	10
776	654	4,0	— 364	13,2	9
3, 5, 10	654	4,0	338	11,4	8
1060	656	4,0	78	0,61	2
668	659	4,0	— 84	0,70	2
1200	676	4,0	— 550	30,2	7
884	676	4,0	— 481	23,1	10
1220	685	4,0	94	0,89	2
5, 5, 10	691	4,0	— 420	17,6	10
2, 2, 12	697	4,0	26	0,06	1
1240	713	4,0	444	19,7	6
1080	722	4,0	109	1,18	3
4, 4, 12	750	4,0	— 372	13,8	6
1260	757	4,0	— 161	2,58	4
1, 1, 14	791	4,1	290	9,2	7
10400	797	4,1	— 62	0,42	2
3, 3, 14	826	4,2	— 296	10,5	5

Die zwei Anordnungen unterscheiden sich dadurch, daß in  $O_A^{10}$  eine statistische Verteilung der Si- und Al-Ionen auf die Punktlagen ( $g$ ) dieser Raumgruppe vorliegen sollte, wodurch auch die Si—O- und Al—O-Abstände gleich 1,60 bis 1,63 Å werden, in  $D_{4h}^{20}$  dagegen Viererringe  $Si_4O_{12}$  vorkommen, die durch  $AlO_4$ -Tetraeder verknüpft sind. Auch bietet sich die Möglichkeit, durch geringe Parameteränderungen die Al—O-Abstände etwas größer zu machen. Es wird deshalb die tetragonale Raumgruppe für wahrscheinlicher gehalten. Einfachheitshalber wurde die Berechnung der  $F$ -Werte bzw. der Intensitäten nach  $O_A^{10}$  vorgenommen, da die Möglichkeit der Prüfung der Si—O- bzw. Al—O-Abstände wegen des relativ geringen Streuvermögens der O-Ionen bei Reflexen höherer Indices kaum besteht. Wie man aus Tabelle I sieht, ist die Übereinstimmung der



geschätzten und der berechneten Intensitäten (über 70 Reflexe) sehr befriedigend.

Bisher wurde der Wassergehalt des Pollucits nicht berücksichtigt. Strunz glaubt, daß bei »idealer« Zusammensetzung 8 Moleküle  $H_2O$  pro Elementarzelle vorhanden sind. In  $D_{11}^{20}$  gibt es in der Tat zwei achtzählige Lagen (a)  $00\frac{1}{2}$  und (b) 000. Räumliche Betrachtung zeigt aber, daß keine Wassermoleküle an diesen Stellen Platz haben. Am wahrscheinlichsten ist, daß sie statistisch verteilt in höherzähligen Punktlagen durch Van der Waalssche Kräfte gebunden sind; ihr Streuvermögen ist zu gering, um eine Prüfung vornehmen zu lassen. Es ist merkwürdig, daß das einmal durch langsame Erhitzung ausgetriebene Wasser vom Pollucit nicht wieder adsorbiert wird.

Die Fig. 4 zeigt die untere Hälfte der pseudokubischen Elementarzelle des Pollucits, jedoch mit Unterscheidung der  $Si_4O_{12}$ -Ringe und der  $AlO_4$ -Tetraeder (ebenso wie die Fig. 94 im Strukturbericht II für Analcim).

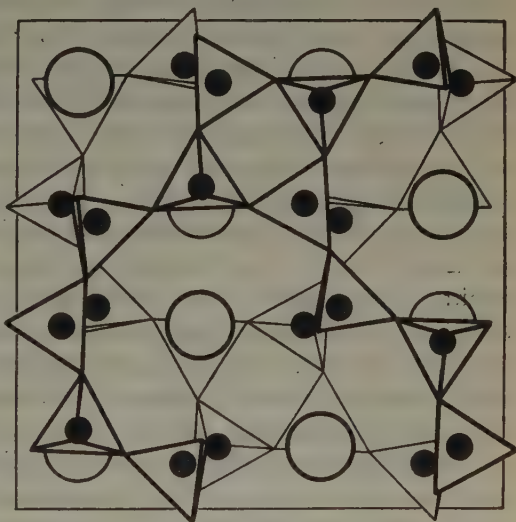


Fig. 4. Untere Hälfte der pseudokubischen Elementarzelle des Pollucits. Große Kreise: Cs-Ionen; kleine schwarze Kreise: Si-Ionen, kleine schraffierte Kreise: Al-Ionen. Die Sauerstoffionen sitzen an den Ecken der ausgezogenen Tetraeder, von welchen die stärker ausgezogenen höher liegen.

Bei dieser Gelegenheit muß ich darauf hinweisen, daß mir in der Taylorschen Struktur des Analcims die Lagen der Natriumionen und der Wassermoleküle keineswegs gesichert erscheinen. Man könnte die beiden Lagen ebensogut vertauschen, die berechneten  $F$ -Werte erleiden dadurch (wegen des geringen Unterschieds im Streuvermögen von  $Na^+$  bzw.  $H_2O$ ) keine nachweisbare Änderung. Taylor setzt die Natriumionen deshalb nicht in die 16zählige Punktlagen (a) 000 und (b)  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , weil sie dann von 12 Sauerstoffionen im Abstand von 3,50 Å umgeben wären, wogegen die Summe der Ionenradien nur etwa 2,30 Å beträgt.

Dieser Wert bezieht sich aber auf eine Sechserkoordination, in Zwölferkoordination sind die Abstände ganz beträchtlich höher, so ist z. B. im  $\alpha$ -Carnegieit  $Na-O$  durchschnittlich  $3,06 \text{ \AA}$ <sup>1)</sup>. Taylor macht auch Pulveraufnahmen von entwässertem Analcim und Silber-Analcim (dargestellt durch tagelanges Erhitzen mit  $AgNO_3$ -Lösung). Es können nur etwa 20 Linien benützt werden; der Effekt der Entwässerung ist meines Erachtens zu gering, um als Beweis dienen zu können. Beim Silber-Analcim finden sich mehrere Unstimmigkeiten. Der hauptsächlichste Einwand ist aber, daß es gar nicht sicher ist, ob die Silberionen in einer komplizierten Gerüststruktur wirklich die Lagen der Natriumionen einnehmen werden, da ihnen ja verschiedene Möglichkeiten offenstehen.

Es ist also nicht unmöglich, daß die Alkaliionen auch im Analcim die Lagen (b)  $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$  einnehmen und das Wasser die 24zählige Lage (c)  $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  teilweise besetzt. Dafür spricht auch eine interessante Tatsache. Analcim weist gegenüber der Formel  $NaAlSi_3O_8 \cdot H_2O$  fast immer einen Überschuß von  $H_2O$  auf, manchmal über 25%, d. h. es entfallen auf eine Elementarzelle mehr als 20  $H_2O$ -Moleküle. Nun ist Analcim meistens doppelbrechend, die Doppelbrechung verschwindet aber, wenn man ihn in Wasserdampf erhitzt. Es ist denkbar, daß die Anisotropie von der unvollständigen Besetzung der 24zähligen Lage mit Wasser herrührt, die durch Wasseradsorption beseitigt werden kann. Die Molekularrefraktionen von Al- und Si-Ionen sind fast gleich (0,3 bzw. 0,25), daher ist die Abweichung von der kubischen Symmetrie auch im Pollucit optisch nicht nachzuweisen.

Die Abstände im Gitter des Pollucites sind die folgenden: Cs ist von 12 O-Ionen im Abstand von  $3,50 \text{ \AA}$  umgeben, Si-O (bzw. Al-O) beträgt  $1,60$  bis  $1,63 \text{ \AA}$ , der Abstand O-O bewegt sich zwischen  $2,62$  und  $2,70 \text{ \AA}$ .

Den Herren J. Póczya und K. Sasvári danke ich für Hilfe bei der Arbeit, die durch die Széchenyi-Gesellschaft und durch den Rockefeller-Fonds unterstützt wurde.

### Zusammenfassung.

Pollucit,  $CsAlSi_3O_8 \cdot xH_2O$ , kristallisiert tetragonal pseudokubisch in  $O_h^{10} - Ia3d$  bzw.  $D_{4h}^{20} - I4/acd$  mit  $a = 13,74 \text{ \AA}$ ,  $Z = 16$ . Die Struktur besteht aus einem Gerüst von  $Si_4O_{12}$ -Ringen, die durch  $AlO_4$ -Tetraeder verknüpft sind, die Cs-Ionen befinden sich in den größten Hohlräumen dieser Struktur und werden durch 12 O-Ionen im Abstand von  $3,50 \text{ \AA}$  umgeben. Es besteht eine große Ähnlichkeit mit der Struktur des Analcims nach Taylor, mit Ausnahme der Lage der Alkaliionen. Die Beziehung zur Struktur des Analcims wird crörtert.

Eingegangen den 1. April 1938.

## Note on the Structures of Analcite and Pollucite.

By W. H. Taylor, College of Technology, Manchester.

This note is concerned with that part of the preceding paper in which the author discusses the relationship between pollucite and analcite. I wish to acknowledge Dr. Náray-Szabó's courtesy in discussing with me, before publication, the results of his work on pollucite and the suggestions he has advanced with regard to the analcite structure.

Náray-Szabó's suggestions may be summarised as follows: The pollucite and analcite structures have the same  $Si-Al-O$  frameworks, and in pollucite the caesium ions occupy the 16-fold positions  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc., while in analcite (according to Taylor) the sodium ions, 16 in number, are distributed at random over the 24-fold positions  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc., and water molecules occupy the positions  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc. Náray-Szabó suggests that in analcite the sodium ions occupy the 16-fold positions  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc., occupied by caesium ions in pollucite, while water molecules partially occupy the 24-fold positions  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc.

In support of these suggestions Náray-Szabó points out that the calculated intensities of reflection of X-rays are practically identical for the two possible analcite structures, since the sodium ion and the water molecule do not differ very markedly in scattering-power and in the suggested new structure their positions are merely interchanged; that analyses of analcite often show amounts of water in excess of that required by the formula  $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ —i. e. in excess of 16 molecules per unit cell; and that the frequently-observed double refraction of analcite disappears when the crystal is heated in water vapour, an observation which he suggests is explained by the filling-up of those sites of the 24-fold position  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc., which were previously unoccupied.

I agree that the presence of water in excess of 16 molecules per unit cell would seem to lend support to Náray-Szabó's suggestion, but after a careful reconsideration of all the available evidence I feel bound to conclude that the distribution of sodium ions and water molecules originally advanced is more probable than that now suggested by Náray-Szabó.

The arguments in favour of the original structure may be divided roughly into two groups, the first being concerned with the nature of the environments of various atoms in the structure, the second being based on direct experimental evidence. These arguments are discussed as briefly as possible in the following Sections.



### The environments of sodium ions and water molecules.

As a preliminary to the detailed discussion two general statements may be made. In the first place, there is no longer any novelty in the conception of an "averaged" structure. Since the description of the analcite structure in 1930 it has in many structures been found necessary to assume that sets of equivalent atomic sites are partially occupied by a group of atoms too few in number to fill them completely. Further this behaviour is not confined to atoms or groups, such as the water molecules in zeolites, which may be removed with particular ease from the structure.

In the second place, there is no a priori reason why a small ion such as sodium (radius 1.0 Å) should occupy, within a given tetrahedron framework, the same sites which are occupied by the large caesium ion (radius 1.9 Å). In fact, if the given tetrahedron framework contains suitably small cavities, the small ions would be expected to occupy them in preference to the larger cavities.

In the original analcite structure<sup>1)</sup> the sodium ion (in positions  $\{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$  etc.) is surrounded by four oxygen ions and two water molecules at distances 2.3 Å–2.4 Å; in silicates the sodium ion is usually found in six-fold coordination with oxygen or oxygen-like atoms at this distance. If the modification suggested by Náray-Szabó is accepted, the sodium ion (in positions  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc.) is at the centre of a group of twelve oxygen ions at 3.5 Å, with three water molecules (in the fully hydrated material) at 2.35 Å. Náray-Szabó explains the increased distances from sodium ion to adjacent oxygen atoms in terms of the increased coordination number, quoting the structure of carnegieite as another example of a similar effect. The increase is however much greater in the case of analcite (Náray-Szabó's structure) than is usually associated with a change in coordination number.

There are even greater difficulties in accepting Náray-Szabó's suggestion that the water molecules are located in the 24-fold positions  $\{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$  etc. For each water molecule is then surrounded by four oxygen ions (lying in a plane) at a distance 2.3–2.4 Å, with two sodium ions (at the same distance) completing an octahedral group of six nearest neighbours. Such an environment for a water molecule would be very peculiar indeed, and the distance from the oxygen ions to the water molecule is much smaller than the sum of the minimum atomic radii, viz.  $(1.3 + 1.35) \text{ Å} = 2.65 \text{ Å}$ . By contrast, in the original structure

1) Z. Kristallogr. 74 (1930) 1.



(according to Taylor) the water molecule is bonded to two sodium ions at 2.35 Å, and two oxygen ions at 3.5 Å, the four atoms constituting an approximately tetrahedral group, as found in other zeolites, as would be expected in view of the tetrahedral bond-properties of the water molecule<sup>1</sup>). (The two oxygen ions bonded to the water molecule are members of the group of twelve which surround the point  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  occupied by the water molecule. They are distinguished by the fact that they are bound to two silicon (or aluminium) atoms but not to a sodium atom and so are able to satisfy a water molecule bond, whereas other members of the group are bound to two silicon (or aluminium) atoms and to a sodium atom.)

### The evidence from dehydration experiments.

The arguments set out in the preceding Section deal with the structure of the normal mineral. Direct experimental evidence of the accuracy of a suggested structure may be obtained by a comparison of the intensities of reflection of X-rays by the normal crystal, the dehydrated crystal, and a crystal in which by the base-exchange mechanism the sodium ions have been replaced by other ions.

In the first paper on the structure of analcite<sup>2</sup>) are listed the alterations of observed intensities which result from the dehydration of normal analcite. The list includes only reflections of small glancing-angle, since the contribution of the water molecules to large-angle reflections is too small to influence the total intensity of reflection. These alterations were observed on oscillation-photographs taken with the same single crystal before and after dehydration, not (as stated by Náray-Szabó) on powder photographs. Of the first twenty reflections, nine ought to be affected appreciably by dehydration if the water molecules are placed at  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc., as in the original structure: alterations were observed in these nine reflections, in the right direction in every case; no other alterations were observed. The alterations predicted if Náray-Szabó's structure is assumed, with water molecules at  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc., are in several cases the opposite of those observed—thus some reflections which are actually intensified on dehydration would be weakened by the removal of water from Náray-Szabó's structure, and vice-versa.

Náray-Szabó in his discussion of the analcite structure dismisses these effects as being too few in number and too small in magnitude

1) Bernal and Fowler, J. phys. Chem. 1 (1933) 515.

2) Z. Kristallogr. 74 (1930) 9.

to be of any significance. Standing alone, they would be of little value in confirming one structure and disproving the other; taken in conjunction with the other arguments, they furnish additional direct experimental evidence which, so far as it goes, is wholly in favour of the original structure (Taylor) and does not support the structure suggested by Náray-Szabó.

#### The evidence from base-exchange experiments.

Powder photographs of ordinary analcite and silver analcite (reproduced in the original paper) show striking differences in relative intensities of reflection. On the basis of the assumption discussed below all the observed changes are in the direction predicted by the original structure (Taylor), and correspond to a replacement of approximately one half to two-thirds of the sodium by silver.

In comparing the observed and calculated intensities of ordinary analcite and silver analcite it is assumed that the silver ions occupy the sites  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc., formerly occupied by sodium ions. Náray-Szabó claims that there is a serious difficulty in accepting this assumption, suggesting that the silver ions may equally well select sites different from those formerly occupied by sodium. If, however, it is agreed that the photograph of silver analcite indicates that the silver ions of radius 1.1 Å occupy the positions  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc., it is difficult to see why the sodium ions of radius 1.0 Å should be supposed to prefer to occupy the much larger cavities around the positions  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc., as is suggested by Náray-Szabó. The simplest and most direct interpretation is that sodium and silver ions occupy the positions  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc., in ordinary and silver analcite respectively.

As stated in the original paper<sup>1</sup>), the intensities of certain reflections in the photographs of silver analcite are such as cannot possibly be explained if the silver ions are located at the points  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc.

Náray-Szabó also states that there are disagreements between the observed alterations in relative intensities in passing from ordinary analcite to silver analcite, and the alterations to be expected if sodium and silver ions are located at  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc. This conclusion cannot be drawn from the data of Table IV on page 11 of the original paper, provided that, in examining the figures given, allowance is made for the different numbers of planes which contribute to the different reflections, and for the probably incomplete replacement of sodium by silver. This is shown in the following Table, which presents the same experi-

1) Z. Kristallogr. 74 (1930) 11 and 12.

mental data, with actual calculated intensities for lines on the powder photographs, assuming in the case of silver analcite a 50% replacement of sodium by silver. The data given in the Table are represented in

Table I. Observed and Calculated Intensities in powder photographs of ordinary analcite and silver analcite.

{hkl}	sin $\theta$	Ordinary analcite			Silver analcite (50%)		
		<i>F</i> calc.	$\sqrt{I}$ calc.	<i>I</i> obs.	<i>F</i> calc.	$\sqrt{I}$ calc.	<i>I</i> obs.
211	0.138	180	29	vs	90	15	m
220	0.159	—105	10	m	—195	19	m
213	0.211	45	6.5	vw	130	19	ms
400	0.226	—685	33	vvs	—600	29	s
420	0.253	—20	2	vvw	—190	16	ms
233	0.264	300	24	vs	380	31	s
422	0.276	90	6.5	w	170	13	w
413	0.286	—100	10	ms	—100	10	w
215	0.308	—125	12	ms	—200	19	s
440	0.320	190	9	mw	110	5	nil
235	0.346	—90	10	m	—160	14	m
611		—110			—40		
620		45			—30		
415	0.356	25	2.5	nil	25	2	nil
613	0.365	—50	4	nil	—120	9	w
444	0.393	—30	1	nil	—235	7	w
435	0.397	50	4	nil	50	4	nil
640	0.406	215	10.5	m	350	17	ms
633	0.414	—185	10.5	m	—250	16	m
255		—50			—120		
217		75			140		
246	0.420	—30	2	nil	35	2	nil
237	0.443	—190	14	ms	—130	13	m
615		110			170		

In the above Table the indices {hkl} refer to the cubic unit cell of side  $a = 13.7 \text{ \AA}$ , and the glancing angle  $\theta$  corresponds to  $\text{CuK}\alpha$  radiation of wavelength  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

The calculated scattering-factor (*F* calc.) for ordinary analcite is copied from the figures given in the original paper<sup>1</sup>), the value for silver analcite corresponds to a replacement of one half of the sodium ions by silver ions.

The intensities of the lines on the powder photograph (*I* calc.) are deduced from the corresponding values of *F* calc., taking into account the number of reflecting planes which co-operate in each reflection and the usual geometrical factors. No correction is made for absorption. For convenience the values of  $\sqrt{I}$  calc. are tabulated instead of *I* calc.

The observed intensities (*I* obs.) are copied from the original paper.

1) Z. Kristallogr. 74 (1930) 11.

Figure 4, and it is clear in spite of the very approximate nature of the experimental estimates of intensity, that the observed alterations are precisely such as would be expected. The most satisfactory confirmation

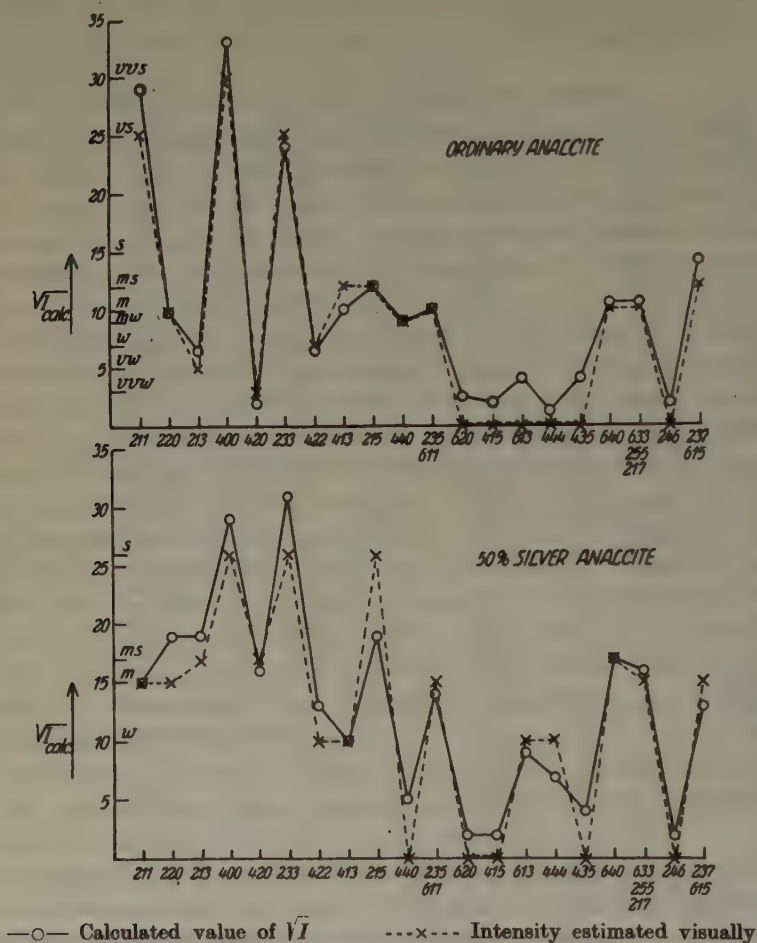


Figure 4. Graphical representation of the data of Table I.

The estimated relative intensities of the lines in the powder photographs (crosses, linked by dotted line) are compared with the square roots of the calculated intensities (circles, linked by full line). The values of  $\sqrt{I}$  calc. range from 0 to 35, the estimated intensities are arranged on arbitrarily selected scales. These scales differ for ordinary analcite and silver analcite, and in each case the numerical value assigned to the observed intensity is selected so as to give the best fit between observation and calculation; thus, for example, medium (m) for ordinary analcite is at 10 on the vertical scale, while medium for silver analcite is at 15.



of this statement is obtained on examining the relative changes in pairs of reflections on passing from ordinary to silver analcite. A 50% replacement of sodium by silver has been assumed arbitrarily for the purpose of calculation, but it appears to be of the right order.

### Conclusion.

From the preceding discussion of the nature of the environments of the sodium ions and water molecules, and of the available experimental data, it appears probable that the sodium ions and water molecules are correctly placed at the points  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$  etc., and  $\{\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\}$  etc., respectively, in the structure as originally described by the present writer. Náray-Szabó produces no positive evidence in favour of his suggested alternative structure.

The two facts which Náray-Szabó adduces as indirect evidence in favour of his structure may now be discussed briefly. First there is the question of the excess water recorded in analyses of analcite. So far as I am aware, no thorough experimental determination has yet been made of the vapour pressure characteristics of analcite: until this is done, the data obtained in isolated analyses must be accepted with some slight reserve. Also the same difficulty arises in pollucite itself: the analyses quoted by Strunz<sup>1)</sup> show 8 water molecules per unit cell, but there would appear to be no suitable lattice-sites on which they can be fixed. It is perhaps not without significance that the analcite and pollucite frameworks are of the "rigid" type—i. e. they do not collapse when water is removed—and it is within this type of zeolite framework that absorbed water molecules might be found if anywhere. (The term absorbed is here used to indicate a water molecule which does not contribute to any significant extent to the bonding of any atom in the structure). Second, there is the disappearance of double refraction when optically anomalous sections of analcite are heated in water vapour, which Náray-Szabó interprets very directly as being due to the filling-up of previously vacant sites of the type  $\{0 \frac{1}{4} \frac{1}{8}\}$ . No such simple explanation can be suggested in terms of the author's structure, but there is some reason to believe that the production and removal of optical anomalies in complex crystal structures is frequently a rather subtle matter, for which no complete theory is yet available. It is, for example, quite clear that the optical properties of a crystal are much more sensitive to a change in structure than are the X-ray properties: thus a pure potassium orthoclase (96% potash felspar, 4% soda

1) Z. Kristallogr. 95 (1936) 1.

felspar) in the natural state may have an optic axial angle of  $40^\circ$  in a plane perpendicular to (010), and after prolonged heating an optic axial angle of  $55^\circ$  in the plane (010), whereas corresponding X-ray photographs of the two specimens are indistinguishable on visual inspection. Here there can be no question of the addition of removal of extra atoms or molecules, nor can there be any large scale inter-diffusion or separation of cations; nevertheless the optical properties are changed to a marked extent. The author feels that so little is known on this matter that speculation would be unprofitable, but it is suggested that the most obvious explanation is in this case not necessarily correct.

In a private communication, Náray-Szabó has suggested that an attempt should be made to determine the intensities of reflection from analcite which has been first dehydrated and then saturated with mercury. I hope shortly to undertake this test, but it would appear that the assumption that mercury atoms occupy the positions formerly occupied by water molecules is at least as much open to question as the assumption made by the author, that sodium and silver ions occupy identical sites in the natural mineral and in the base exchange product respectively.

### Summary.

The available evidence concerning the location of the sodium ions and water molecules in analcite is reviewed in the light of Náray-Szabó's suggestion that the cations in analcite occupy the same positions as are occupied by caesium ions in pollucite. It is concluded that the evidence favours the structure originally described by the present writer, and is not in harmony with Náray-Szabó's suggestion.

Received 11<sup>th</sup> May 1938.

---

## Note on the Structure of Analcite.

By St. Náray-Szabó, Szeged.

Dr. W. H. Taylor has been so good to send me the manuscript of his preceding note in which he presents a detailed discussion of my paper „Die Struktur des Pollucits  $CsAlSi_2O_6 \cdot xH_2O$ “ in this Zeitschrift. I pointed out there that exchanging the positions of the sodium ions and the water molecules in the structure of analcite after Taylor would cause little alteration of the calculated values of the intensities. No decision can be made between both possibilities on the ground of X-ray evidence. My suggestion would explain the presence of considerable quantities of excess water found in analcite and the disappearance of the anomalous double refraction of it when heated in water vapour. The increase of the distance sodium-oxygen (resp. sodium-water) I ascribed to the co-ordination number 12.

I would like to stress the tentative character of my suggestion since experimental evidence is not sufficient.

“Averaged structures” like that of analcite after Taylor are of course not at all uncommon to-day; my alternative structure proposition is also one of them. The question is only: which sort of ions (or molecules) departs from the strict cubic symmetry? If the ionic refractivities of two sort of ions do not differ much (e.g.  $Si$  and  $Al$  ions with the ionic refractivities 0,25 and 0,30 resp.), no double refraction will arise in a pseudo-cubic structure in which a cubic point position is filled up with such different ions. Oxygen and water on the other hand have a high refractivity and departure from the cubic symmetry in their location has much stronger effect, which may be cause anomalous double refraction. Adsorbed water distributed in a random way has of course no such effect.

The present discussion seems me to show the need for new experiments on single crystals. No final decision can be reached without additional observations.

---

## Umwandlung $\alpha = \beta$ -Quarz.

Von H. E. v. Steinwehr, Berlin.

### Einleitung.

Die  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Quarzes wurde im Jahre 1889 von Le Chatelier entdeckt. Bei Messungen der thermischen Ausdehnung eines (vorher auf  $1200^\circ$  erhitzten) quarzhaltigen Tones und daraufhin an reinem Quarz fand er, daß deren Temperaturgang sich nur durch zwei verschiedene Kurven, die sich bei etwa  $570^\circ$  schneiden, darstellen läßt (1). Entsprechende Unstetigkeiten im Gange mit der Temperatur fand er für die Zirkularpolarisation (2) und — zusammen mit Mallard — für die Doppelbrechung (3).

Bei diesen wie bei späteren Arbeiten über den Gang physikalischer Eigenschaften des Quarzes mit der Temperatur hatte man bestimmte Temperaturen konstant gehalten und die sich dann einstellenden Gleichgewichtswerte gemessen. Es geschah dies im Interesse der Meßgenauigkeit, da sich einmal der Wert der untersuchten Eigenschaft während der Messung nicht ändern darf, und zweitens Probekörper und Meßstelle wirklich die gleiche Temperatur haben sollen. Es wurden auf diese Weise in neueren Arbeiten die jeweiligen beiden Kurven für verschiedene physikalische Eigenschaften des Quarzes sehr genau bestimmt. Das Kurvenbild am Schnittpunkt selber aber wurde nach dieser Methode durch Extrapolation bei Annahme nur einer Unstetigkeit erhalten, weil in der direkten Nachbarschaft der Umwandlung Gleichgewichte nur schwer zu halten sind.

Für einen anderen Zweck war in der später näher zu besprechenden »Zeichenmethode« von Schmidt und Baier (4, S. 477, 480) ein Verfahren ausgebildet worden, welches bei sich ändernder Temperatur die graphische Auftragung der Werte der Doppelbrechung (aus dem Spektrum der Interferenzfarbe der Quarzplatte zwischen gekreuzten Nicols wie bei Le Chatelier und Mallard) zu jeweils gleichzeitig abgelesenen Temperaturwerten ermöglichte. Diese Methode ermöglicht die Messung von sich ändernden Doppelbrechungs- und Temperaturwerten, wenn die Vorgänge nicht zu rasch ablaufen.

Auf die Eignung dieser Methode für die Untersuchung von Modifikationsänderungen wurde von den Verfassern hingewiesen.

Es wurde denn auch im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Berlin eine Meldearbeit ausgeführt, welche die Bestimmung des Ganges der Doppelbrechung von Quarz mit der Temperatur nach der



»Zeichenmethode« zur Aufgabe hatte (5). Die dabei erhaltenen Kurven zeigten das bekannte Bild, nur fielen bei einigen von ihnen einzelne Punkte in der unmittelbaren Umgebung der Umwandlung wesentlich heraus. Da es immer nur einzelne Punkte waren, ergaben sie kein Bild des Vorganges. Immerhin deuteten sie an, daß die Umwandlung Tiefquarz  $\rightleftharpoons$  Hochquarz, die doch als Musterbeispiel einer glatten  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung gilt, nicht einfach als Schnittpunkt der beiden, den übrigen Verlauf darstellenden Kurven aufzufassen ist. Ebenfalls nicht recht im Einklange mit dieser Auffassung stehen mehrere der Kurven der Differenz:  $T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Quarz}}$  gegen  $T_{\text{Quarz}}$  in einer Arbeit von Bates and Phelps, die die Temperatur des »Beginnes der Umwandlung« genau bestimmten, um ihn als thermometrischen Fixpunkt vorzuschlagen (6, S. 321/22). Mit Beginn der Umwandlung steigen diese Differenzen steil an (wegen Überhitzung sogar im stumpfen Winkel), wenden dann mit Beendigung der Umwandlung um und gehen langsam auf 0 zurück. Einige aber zeigen kurz nach dem Umwenden einen nochmaligen Anstieg, also einen nochmaligen, nicht der Erhöhung der Temperatur dienenden Verbrauch von Wärme.

Es ergab sich die Notwendigkeit, das betreffende Gebiet — gleichsam in starker Vergrößerung — eingehender zu betrachten.

### Vorversuche.

Um vollständige Kontinuität auch bei den raschen Änderungen während der Umwandlung zu erhalten, wurde die Aufzeichnung des Spektrums der Interferenzfarbe photographisch auf einem wandernden Papier statt — mittels eines Zeichenspiegels — von Hand vorgenommen.

Das Spektrum der Interferenzfarbe einer doppelbrechenden Platte zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt bekanntlich in regelmäßigen Abständen dunkle Auslöschungstreifen (Müllersche Streifen, bei Le Chatelier und Mallard (3, S. 124): »Fizeau-Foucault-Streifen«), die immer für die Wellenlängen auftreten, für die der Gangunterschied ein ganzes Vielfaches ist.

Das stark auseinander gezogene Spektrum wurde als möglichst schmales Band auf senkrecht dazu gleichmäßig fortbewegtem photographischen Papier abgebildet. Die Müllerschen Streifen ließen dabei in der Schwärzung des Papiers hellbleibende Linien zurück, welche Kurven des Gangunterschiedes gegen Zeit darstellten.

Ein schmaler Randstreifen war durch einen zurückziehbaren Schirm abgeblendet; durch kurzzeitiges Wegnehmen desselben wurde die Temperatur in bestimmten Intervallen auf dem Diagramm markiert.

Die Diagramme zeigten mit steigender Temperatur — statt der zu erwartenden einen — zwei kurz hintereinander auftretende Unstetigkeiten im Fallen der Doppelbrechung. Auf einigen Diagrammen waren dabei Erweiterungen im Abstände der Temperaturmarken zu erkennen, zum Teil wurden visuell auch Rekurrenzen der Temperatur beobachtet, Eine Zuordnung derselben zu einer oder beiden erwähnten Unstetigkeiten gelang indessen nicht.

Es wurde dann das Verhalten der Zirkularpolarisation an senkrecht zur  $c$ -Achse geschnittenen Platten untersucht. Diese Diagramme zeigten wohl ein Unstetigkeitsgebiet im Steigen der Zirkularpolarisation (d. h. in der Lage des durch die Dispersion der Zirkularpolarisation hervorgerufenen Dunkelstellungstreifens), doch waren die Einzelheiten des Effektes sehr undeutlich. Eine temperaturmäßige Zuordnung zu den Unstetigkeiten im Gange der Doppelbrechung war nicht möglich, da die Umwandlungstemperatur schwankte. Die  $\perp c$  geschnittene Platte wurde daraufhin vor die  $\parallel c$  geschnittene, diese berührend, so in den Ofen eingesetzt, daß das Licht beide nacheinander durchlaufen mußte. (Das Aussehen des sich ergebenden Spektrums soll, wie das der Einzelplatten, bei der Auswertung näher besprochen werden.) Aus den so erhaltenen Diagrammen ließ sich mit Sicherheit eigentlich nur entnehmen, daß sich die Platten nicht gleichzeitig umwandelten. Als Begleiter der Unstetigkeiten im Gange der Zirkularpolarisation zeigten sich vorher nicht beobachtete Störungen an den Doppelbrechungskurven der Platte  $\parallel c$ . Diese konnten von der  $\perp c$  geschnittenen Platte herrühren als Folge der von Le Chatelier (2, S. 119) beobachteten während der Umwandlung vorübergehend auftretenden Doppelbrechung.

Die Apparatur mußte demnach so abgeändert werden, daß sie folgendes ermöglichte: kontinuierliche Aufzeichnung der Temperatur, Gleichzeitigkeit der Vorgänge in der  $\parallel c$  und der  $\perp c$  geschnittenen Platte, kontinuierliche, nicht überlagerte Aufzeichnung der optischen Auswirkungen. D. h., es durfte immer nur ein Probekörper untersucht werden, der dann gleichzeitig in Richtung der optischen Achse und senkrecht dazu durchleuchtet werden mußte. Die erhaltenen beiden Spektren mußten auf zwei getrennten, gleich rasch laufenden Papieren abgebildet werden und auf deren einem auch noch der Lichtzeiger des Temperaturmeßinstrumentes.

#### Apparatur.

Die Probekörper waren deshalb mit polierten Flächen  $\parallel c$  und  $\perp c$  versehen und in einen Kreuzofen eingebaut, so daß sie in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen durchleuchtet werden konnten.

Die optischen Anordnungen dieser beiden Strahlengänge (Fig. 1) waren grundsätzlich die gleichen, die folgende Beschreibung gilt deshalb für beide.

Das Licht einer Punktlichtlampe  $B$  wird durch den Kondensor  $K$  parallel gemacht. Über ein Reflexionsprisma  $R$  gelangt es durch den Polarisator  $P$  in den Quarz  $Q$  und den Analysator  $A$ . Von der Linse  $L$  wird es auf den Spalt  $S$  gesammelt. Dieser wird durch das Objektiv  $O$  auf der mit photographischem Papier belegten Trommel  $T$  abgebildet. Durch das geradsichtige Dispersionsprisma  $D$  entsteht auf der Trommel das Spektrum der vom Quarz erzeugten Interferenzfarbe. Die Zylinderlinse  $Z$  zieht das etwa 1 cm hohe Spektrum auf etwa 1 mm zusammen.

Mittels der Glasplättchen  $G$  wurde das Licht einer  $Zn-Cd$ -Amalgamlampe in den Strahlengang geworfen. Die Stromzufuhr der Lampe wurde während der Aufnahmen

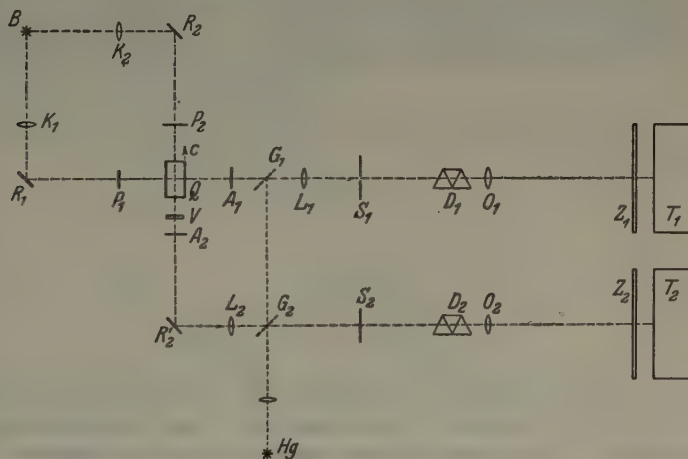


Fig. 1.

so niedrig gehalten, daß sich auf der Trommel nur die blaue  $Hg$ -Linie als Niveaustrich abbildete, am Schluß dagegen erhöht, damit die  $Zn$ - und  $Cd$ -Linie, die das übrige Bild nur gestört hätten, jetzt auch sichtbar wurden und als Wellenlängenskala dienen konnten. Aufgenommen wurde ein Spektralbereich von etwa 430 bis 510  $m\mu$ .

In dem 2. Strahlengang befand sich außerdem noch eine doppelbrechende Platte  $V$  zwischen Quarz und Analysator in  $45^\circ$ -Stellung zu letzterem.

Als Polarisatoren wurden Polarisationsfilter nach Prof. Bernauer benutzt (Herapatitkristalle, von Zeiss unter dem Namen »Bernotar« in den Handel gebracht). Ihre Schwingungsrichtungen waren zueinander gekreuzt und in  $45^\circ$ -Stellung zu denen des zu untersuchenden Kristalles.

Die beiden Trommeln wurden mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit von einem elektrischen Grammophonmotor gedreht. Die zeitliche Zuordnung der beiden Diagramme geschah durch Lichtsignale, die im langwelligen Ende der aufgenommenen Spektren abgebildet wurden. Diese Signale konnten mittels eines Kontaktknopfes von Hand betätigt werden, z. B. bei Aufnahmen über einen größeren Temperaturbereich in bestimmten Abständen der Skala des Temperaturmeßinstru-

menten. Bei Aufnahmen mit vom Lichtzeiger des Galvanometers aufgezeichneter Temperatur wurden die Signale alle Minute von einer mit einem Kontakt versehenen Dunkelkammeruhr als Zeitsignale gegeben.

### Heizvorrichtung.

Die untersuchten Quarze waren in Form quadratischer Prismen ( $8 \cdot 8 \cdot 20$  mm<sup>3</sup>) parallel der optischen Achse geschnitten. End- und Seitenflächen waren poliert. (Nur *B* war ein Zylinder längs *c* mit angeschliffenen Seitenflächen.) Sie befanden sich in einer zylindrischen Chromnickelpatrone als Wärmeausgleichskörper von 1,8 cm Durchmesser und 10,8 cm Länge. Die Patrone bestand aus zwei ineinanderschraubbaren Teilen (Fig. 2a). In dem Teile, der das Innengewinde trug, befand sich das Quarzprisma in einer Ausbohrung, deren Durchmesser etwas kleiner als die Diagonale seiner Endfläche war. Seine Ecken lagen locker in ausgefeilten Rinnen. Dadurch wurde ein Verdrehen des Quarzes in der Patrone verhindert, ohne daß er irgendwie festgeklemt zu werden brauchte, was wegen

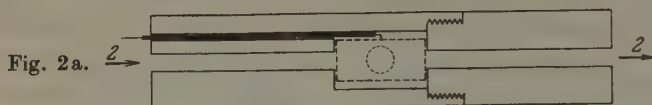


Fig. 2b.



des dadurch entstehenden Zwanges vermieden werden mußte. Die ganze Patrone hatte in ihrer Längsrichtung eine Mittelbohrung von 3 mm  $\phi$  als Lichtdurchlaß für den Strahlengang 2. In zwei Bohrungen parallel dazu lagen die Schenkel eines Heraeus-Edelmetall-Thermoelementes 32/40; sie waren mit Porzellanröhrchen isoliert, die fast bis an die Lötstelle reichten. Diese lag, etwas nach unten gebogen, etwa an der Mitte der oberen Längsfläche des Quarzprismas an. Senkrecht zu der Bohrung für den Strahlengang 2 führte eine etwas weitere Querbohrung durch die Wände des Raumes für den Quarz. In diese konnten die Zapfen von zwei 1,7 cm langen Zylindern von gleichem Durchmesser und Material wie die Patrone eingeschoben werden. Zentrische Längsbohrungen derselben bildeten den Lichtweg für Strahlengang 1 (Fig. 2b).

Der Ofen bestand aus einem Kreuzrohr von Quarzgut. (Heizversuche ohne Probequarz ergaben keinerlei thermische Effekte, so daß eine Störung durch das Ofenmaterial nicht zu befürchten war.) Die Länge der Rohre betrug von Öffnung zu Öffnung 29 cm, ihre lichte Weite 2 cm. Die Patrone wurde in das eine Rohr eingeführt, und die beiden Ansatzzylinder in dem anderen Rohre von zwei Seiten angeschoben. Das Kreuzrohr war mit Chromnickeldraht bewickelt und mit Asbestpappe umklebt. Seine Öffnungen konnten mittels durchbohrter Asbeststopfen auf das zum Lichtdurchlaß notwendige Maß verkleinert werden. Das ganze Kreuzrohr lag waagerecht in halber Höhe in einem mit Asbestwolle gefüllten 20 cm hohen Zylinder aus Asbestpappe, so daß die Rohrenden gerade noch aus dessen Mantelfläche hervorsahen.



Der Heizwicklung war zur Einstellung des Stromes ein veränderlicher Widerstand, und, um Schwankungen zu vermeiden, Eisenwasserstoffwiderstände vorgeschaltet. Um den Ofen auf einer Temperatur von rd.  $573^\circ$  zu halten, war ein Heizstrom von etwa 1,16 A notwendig. Die Versuche erforderten eine Erhöhung bzw. Erniedrigung desselben um bis zu 1%. Der Ofen wurde vor Beginn der Versuche jeweils 3–4 Stunden etwas unter der Umwandlungstemperatur gehalten, da der oben angegebene Heizstrom sonst in schwer vorauszusehender Weise bis zu 20% höher gewählt werden mußte. Die genaue Einstellung des Stromes wurde vor jedem Versuch unter Beobachtung der Geschwindigkeit der Temperaturänderung vorgenommen.

### Temperaturmessung.

Das Thermoelement wurde zur rohen Temperaturbestimmung — z. B. während des Anheizens — an ein Millivoltmeter ( $M$ ), zur selbsttätigen fortlaufenden Aufzeichnung der Temperatur bei den langsamen Aufnahmen aber an ein Spiegelgalvanometer angeschlossen. Eine Kompensationsschaltung erlaubte, den ganzen für die Aufzeichnung ver-

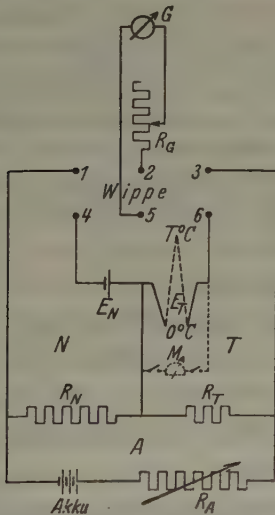


Fig. 3.

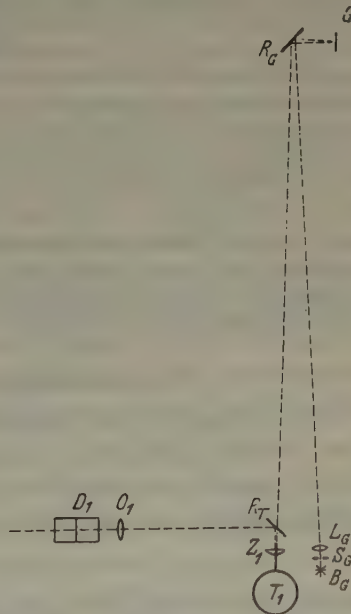


Fig. 4.

wendbaren Ausschlag nur für die interessierende Temperaturspanne — statt für den Bereich von der Temperatur der Gegenlötstelle an — zu verwenden.

Die Anordnung dieser Schaltung war die folgende (Fig. 3):

In dem Stromkreis  $A$  (bestehend aus einem Akkumulator und den Widerständen  $R_N$ ,  $R_T$  und  $R_A$ ) fließt ein konstanter Strom  $J_A$ . Dieser erzeugt an den Enden des Widerstandes  $R_T$  eine Potentialdifferenz  $V_T = J_A \cdot R_T$ . In dem Kreise  $T$  (bestehend aus Thermoelement  $E_T$ , Spiegelgalvanometer  $G$ , dem zur Herabsetzung der Empfindlichkeit des Galvanometers dienenden Vorschaltwiderstand  $R_G$  und,

mit  $A$  gemeinsam,  $R_T$ ; an der Sechspolwippe  $U$  sind die Pole 2–3 und 5–6 verbunden) fließt kein Strom, wenn die Elektromotorische Kraft des Thermoelements  $E_T = V_T$  ist. Der Ausschlag des Galvanometers ist bei konstantem Gesamtwiderstand des Kreises  $T$  proportional  $E_T - V_T$ . Wird bei konstanter Ofentemperatur, also konstanter  $E_T$ , der Ausschlag für bestimmte Änderungen von  $R_T$ , die klein gegen den Gesamtwiderstand des Kreises  $T$  sind, gemessen, so kann umgekehrt bei der Aufnahme aus dem Galvanometerausschlag diejenige Änderung von  $R_T$  berechnet werden, die das Galvanometer in die Nullstellung bringen würde. Vorher wird der Arbeitsstrom durch den Ballastwiderstand  $R_A$  solange geändert, bis in dem Kreis  $N$  (Normalelement  $E_N = 1,0183$  Volt, Galvanometer  $G$ , Vorschaltwiderstand  $R_G$ , mit  $A$  gemeinsamer Widerstand  $R_N = 5000,0$  Ohm; Klemmverbindung der Wippe  $U$ : 1–2, 4–5) kein Strom fließt; dann ist die Potentialdifferenz am Widerstand  $R_N$ :  $V_N = E_N$ , also der Arbeitsstrom  $J_A = E_N/R_N$ .

Der Galvanometerausschlag wurde auf dem photographischen Papier der Trommel  $T_1$  aufgezeichnet. Fig. 4 zeigt die hierdurch bedingte Abänderung des Aufnahme teiles des 1. Strahlenganges, die in der schematischen Darstellung der optischen Anordnung (Fig. 1) nicht berücksichtigt ist. Das Licht des 1. Strahlenganges wird hinter dem Objektiv  $O_1$  durch den Spiegel  $R_T$  in senkrechter Richtung durch die Zylinderlinse  $Z_1$  auf die Trommel  $T_1$  geworfen. Der vor der Lichtquelle  $B_G$  befindliche Spalt  $S_G$  wurde durch die Linse  $L_G$  auf  $T_1$  abgebildet, nachdem das Licht an dem Spiegel  $R_G$  und dem Galvanometerspiegel  $G$  reflektiert worden war und eine über die ganze Länge des Spiegels  $R_T$  laufende Aussparung im Belage passiert hatte. Durch die Zylinderlinse  $Z_1$  wurde das Spaltbild auf dem Bilde des Spektrums zu einem kleinen Lichtfleck zusammengezogen. Der Abstand der durch diesen Punkt beim Drehen der Trommel gezeichneten Linie (photographische Temperaturkurve) von einem bei offenen Galvanometerklemmen gezogenen Strich bedeutet den jeweiligen Ausschlag des Galvanometers.

### Auswertung der Diagramme.

Strahlengang 1. Der Gangunterschied, den das Licht erhält, wenn es den zwischen gekreuzten Polarisatoren befindlichen Quarz in einer Richtung senkrecht zu dessen optischer Achse durchsetzt, läßt sich aus der Lage der Müllerschen Streifen im Spektrum nach der Gleichung:

$$(1a) \quad d \cdot (\gamma' - \alpha') = \Gamma = n \cdot \lambda \quad (1)$$

berechnen (7); d. h. für einen Streifen von bekannter Ordnungszahl  $n^1$ ) ist der Gangunterschied  $\Gamma$  proportional der Wellenlänge  $\lambda$  der ausgelöschten Farbe. (Die Streifen wandern also mit steigendem Gangunterschied zum roten, mit fallendem zum violetten Ende des Spektrums hin.)

Da die Doppelbrechung aber Dispersion besitzt, ist es nicht angebracht, das Wandern eines bestimmten Streifens durch mehrere Wellen-

1) Die Ordnungszahlen der verwendeten Streifen erhält man bei Zimmertemperatur aus der Dicke  $d$  des Präparates und den für verschiedene Wellenlängen bekannten Werten der Doppelbrechung  $(\gamma' - \alpha')$  (7, S. 351, Tab. 1) und verfolgt die so bezifferten Streifen bis zur Umwandlung.

längen, sondern mehrerer Streifen durch eine bestimmte Wellenlänge (hier =  $450,5 \text{ m}\mu$ ) zu beobachten. Die Gleichung (1) liefert hierbei den Gangunterschied nur für den Durchgang der Streifen selbst durch  $\lambda_0$ . Man kann sie aber allgemein schreiben:

$$\Gamma = (n + p) \cdot \lambda_0 \quad (2)$$

und  $p$  aus der Lage der beiden  $\lambda_0$  benachbarten Streifen interpolieren. Bei kleinem Streifenabstand ist eine lineare Interpolation von  $p$  zulässig. Die Doppelbrechung ( $\gamma' - \alpha'$ ) erhält man aus dem Gangunterschied  $\Gamma$  durch Division durch die Plattendicke  $d$  (1a); diese ist aber selbst temperaturabhängig. Es hätte also neben Temperatur- und Gangunterschiedsänderungen auch noch die thermische Ausdehnung gleichzeitig mit aufgezeichnet werden müssen, was die schon komplizierte Apparatur noch erheblich weiter kompliziert hätte.

Die Aufgabe dieser Arbeit war aber nur die Bestimmung des Ganges irgendeiner gut aufzeichnenbaren physikalischen Eigenschaft als Reagens auf die Vorgänge im Kristall. Man kann also auf die Bestimmung der Doppelbrechung ( $\gamma' - \alpha'$ ) verzichten und sich mit dem Gangunterschied  $d \cdot (\gamma' - \alpha')$  begnügen.

Als Ordinaten der Gangunterschied/Temperatur-Kurven kann man den Faktor  $n + p$  von  $\lambda_0$  aus der Gleichung (2) auftragen. Hierzu müßte man  $p$  aus der Lage der  $\lambda_0$  einschließenden Streifen interpolieren. Es war aber einfacher, direkt die Verschiebung  $\Delta$  der Streifen auf dem Diagramm in Millimeter gegen eine angenommene Nullage aufzutragen. Die nachträglich eingetragenen Werte des Gangunterschiedes berechnen sich daraus nach:

$$\Gamma = (\Delta/\delta + n_0) \cdot \lambda_0, \quad (3)$$

worin  $\delta$  den Abstand in Millimeter der Streifen voneinander auf dem Diagramme bedeutet. (Dieser war bei der hohen Ordnungszahl der für die Messung benutzten Streifen praktisch gleichbleibend und betrug in der Nachbarschaft von  $\lambda_0$   $7 \pm \frac{1}{4} \text{ mm}$ ).  $n_0$  ist die Ordnung desjenigen Streifens, dessen Durchgang durch  $\lambda_0$  als Nullstellung angenommen war (hier:  $n_0 = 143$ ). Auf Grund von  $\delta$  wurde für ein angenommenes lineares Spektrum von in Wirklichkeit nur bei  $\lambda_0$  geltender Dispersion in der Nullstellung eine Skala der Abstände von  $\lambda_0$  aller benutzten Streifen aufgestellt und die Verschiebung  $\Delta$  aus den Entfernungen (in  $\text{mm} \pm \frac{1}{4}$ ) der 5—6 jeweils  $\lambda_0$  benachbarten Streifen (für diesen Bereich war das Spektrum praktisch linear) von den Skalenwerten ihrer Nullage auf  $1/10 \text{ mm}$  gemittelt.

**Temperatur.** Als Abszissen wurden die Abstände der photographisch aufgezeichneten Temperaturkurve von der Stellung des Galvanometers bei offenen Klemmen — also der Galvanometerausschlag — aufgetragen. Zu Beginn und Ende jeder Aufnahme wurden die Kompensationsstellungen des Galvanometers bei Einschaltung in den Kreis  $N$  (vgl. Schaltbild Fig. 3) aufgenommen. Da  $R_N = 5000,0$  Ohm,  $R_T$  bei den Versuchen aber nur 126,0 Ohm betrug, war erst bei einer Abweichung der Einstellung der Kompensation für das Normalelement von der Nullstellung um etwa 4 mm eine Korrektur des Temperaturnullpunktes um 0,1 mm notwendig.

Die Temperaturmeßschaltung war mit den Erstarrungspunkten von Steinsalz, Antimon und Zink geeicht worden. Nach der Formel:

$$R_T = a + bt + ct^2$$

wurde eine Eichkurve berechnet, wobei  $t$  die Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen des Thermoelementes bedeutet. Die Gegenlötstelle befand sich in einer mit Eis-Wasser-Gemisch gefüllten Thermosflasche.

Sämtliche Aufnahmen wurden bei gleichem Kompensationswiderstand  $R_T = 126,0$  Ohm gemacht. Hierbei entsprach nach der Eichung die Nullstellung des Galvanometers einer Temperatur von  $T_0 = 573,6^\circ \text{C}$ . Für 125,0 Ohm ergab sich  $569,9^\circ$ , für 127,0 Ohm  $577,4^\circ$ . Die Änderung des Kompensationswiderstandes bei konstanter Temperatur um 1,0 Ohm rief bei etwa  $573^\circ$  einen Galvanometerausschlag von  $113 \pm 1$  mm hervor. Es bedeutet also ein Ausschlag von 30 mm eine Abweichung der Temperatur von  $T_0$  um  $1^\circ \text{C}$ . Die Temperaturwerte der Eichkurve sind bei einem Abstand der Eichpunkte voneinander um rd.  $200^\circ$  und bei einer Unsicherheit derselben von etwa  $1\frac{1}{2}^\circ$  auf etwa 1% des Temperaturunterschiedes der Lötstellen des Thermoelementes genau. Dieser Fehler gilt auch für die der Kurve entnommenen Temperaturdifferenzen.

Da es hier auf die Form und die Lage der Gangunterschied/Temperatur-Kurven zueinander ankam und weniger auf ihre absolute Lage, wurde auf eine genauere Eichung verzichtet und alle vorkommenden Temperaturen als Differenzen gegen  $T_0$  angegeben. (Eine genaue Bestimmung der absoluten Temperaturen des »Beginnes der Umwandlung« wurde von Bates und Phelps (6) ausgeführt.)

Da die photographisch aufgezeichnete Temperaturkurve vielfach infolge von Erschütterungen Störungen aufwies, wurde eine eingezeichnete Ausgleichskurve zur Ausmessung benutzt. Bei gleichmäßiger Heizung des Ofens, die aber wegen der Spannungsschwankungen der Strom-



quelle trotz eingeschalteter Eisenwasserstoffwiderstände nicht immer zu erreichen war, stellt diese eine stetige Kurve dar.

Bei Umwandlungen weicht die photographische Kurve von dieser Ausgleichskurve ab und kehrt dann langsam in sie zurück, statt ihr, um ein Stück versetzt, parallel zu laufen, da die Wärmekapazität des Ofens groß gegen die des Kristalles ist. Die Ausgleichskurve stellt also die Ofentemperatur (oder vielmehr eine zeitlich etwas versetzte Parallele dazu) und damit die Wärmezufuhr dar. Aus Aufnahmen, während derer das Heizen abgebrochen wurde, ging hervor, daß zwischen dem Maximum der gemessenen Temperatur und dem der optischen Vorgänge eine kleine zeitliche Differenz bestand. Eine Berücksichtigung derselben bei der Auswertung der Ausgleichskurve hätte die Gangunterschied/Temperatur-Kurve parallel mit sich selbst, noch dazu innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung der Höhe der Temperatur verschoben. Für die infolge Überhitzung auftretenden Rekurrenzen kommt noch eine zeitliche Verschiebung im entgegengesetzten Sinne dazu, die sich bei der Meßgenauigkeit für Temperaturunterschiede sehr bemerklich gemacht hätte. Eine Nichtberücksichtigung dieser Verschiebung hätte also eine falsche Unterbringung der Rekurrenz im Unstetigkeitsgebiet und damit eine Fälschung des Kurvenbildes zur Folge gehabt. Da der Betrag dieser Verschleppung nur aus der Lage der Rekurrenz in der Gangunterschied/Temperatur-Kurve ersichtlich wurde, wäre bei der Korrektur eine gewisse Willkür nicht zu vermeiden gewesen. Es wurde deshalb auch bei Umwandlungen die Ausgleichskurve an Stelle der photographisch aufgenommenen Temperaturkurve zur Messung benutzt, so daß strenggenommen der Gangunterschied in Abhängigkeit von der Wärmezufuhr aufgetragen wurde.

Strahlengang 2. Der Strahlengang 2 führte durch den Quarz in Richtung der  $c$ -Achse ebenfalls zwischen gekreuzten Polarisatoren. Bei einer solchen Anordnung wird die Schwingungsebene des vom Polarisator kommenden Lichtes infolge der Zirkularpolarisation des Quarzes beim Durchschreiten des Kristalles gedreht. Die Zirkularpolarisation besitzt Dispersion, der Drehbetrag hängt also auch von der Wellenlänge ab. Bei Verwendung von weißem Lichte wird also die eintretende einheitliche Schwingungsrichtung spektral zu einem Kreissektor auseinandergezogen. Bei genügender Plattendicke kann der Winkel dieses Sektors  $360^\circ$  vielfach übersteigen, d. h. eine vollständige Kreisfläche wird im Verfolge des Spektrums mehrfach durchlaufen. Es müssen sich also immer Farben finden, deren Schwingungsrichtungen um ein ganzes Vielfaches von  $180^\circ$ , also gerade wieder in ihre Ausgangsstellung, gedreht sind. Bei gekreuzten Polarisatoren werden diese vom Analysator nicht durchgelassen, im

Spektrum muß daher statt ihrer ein dunkler Streifen auftreten (der bei den Vorversuchen auf S. 294 erwähnte »Dunkelstellungsstreifen«). Wächst nun infolge der Temperaturänderung die Zirkularpolarisation, so werden die Schwingungsrichtungen der bisher ausgelöschten Farben aus der Kreuzstellung zum Analysator heraus und die benachbarten mit — infolge Dispersion — kleinerem Drehbetrage hineingedreht. Da bei Quarz der Drehbetrag mit steigender Wellenlänge abnimmt, so sind dies die längerwelligen Nachbarfarben; d. h. der Streifen wandert beim Wachsen der Zirkularpolarisation zum roten Ende des Spektrums hin.

Schaltet man, wie in der Anordnung des zweiten Strahlenganges hinter den Quarz eine nicht mitgeheizte doppelbrechende Platte (*V* in Fig. 1) vor den Analysator, so befindet sich diese für die Spektralbereiche, deren Schwingungsebenen mit der des Analysators einen Winkel von  $90^\circ$  (bis  $> \pm 45^\circ$ ) bilden, zwischen gekreuzten, in den Bereichen aber, für die dieser Winkel  $0^\circ$  (bis  $< \pm 45^\circ$ ) beträgt, zwischen parallelen Polarisatoren. Im Spektrum dieses Systems stehen also die Müllerschen Streifen der in den Strahlengang 2 eingeschalteten doppelbrechenden Platte *V* im ersteren Bereich an gleicher Stelle, im letzteren auf Lücke im Vergleich mit denen der eingeschalteten Platte allein zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Den Übergang bilden diejenigen Schwingungsrichtungen, die gerade in  $45^\circ$ -Stellung zu den Polarisatoren gedreht worden sind. Diese fallen dann mit einer Schwingungsrichtung der eingeschalteten Platte zusammen, durchsetzen dieselbe also unzerlegt und werden vom Analysator deshalb ohne Interferenzerscheinungen mit geringerer Helligkeit ( $\cdot \cos 45^\circ$ ) durchgelassen. An die Stelle der Müllerschen Streifen treten also für diese Farben breitere verwaschene Streifen (» $45^\circ$ -Streifen«), deren Wandern im Spektrum dem der vorerwähnten »Dunkelstellungsstreifen« völlig analog ist.

Eine Verschiebung der Müllerschen Streifen im Spektrum des 2. Strahlenganges bedeutet, — da die Doppelbrechung der nicht mitgeheizten Einschaltplatte sich ja nicht ändern kann, daß der Probequarz in Richtung seiner *c*-Achse doppelbrechend wird. In diesem Falle verschwinden übrigens auch die  $45^\circ$ -Streifen, da ja nun den Quarz immer zwei zueinander senkrechte Schwingungen verlassen, so daß es im Analysator auf jeden Fall zu Interferenzen kommt, also auch im Gebiet der  $45^\circ$ -Stellungen Helligkeitsmaxima und -minima auftreten. (Ein Auftreten von Doppelbrechung in Richtung der *c*-Achse während der Umwandlung wurde von Le Chatelier und Mallard beobachtet (2, S. 119.)

**Material.**

Das untersuchte Material stammte aus Brasilien. Der Probekörper *B* war im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Berlin hergestellt worden. *C*, *D*, *E* und *H*, die auch in bezug auf die  $\alpha$ -Achsen gleich orientiert waren, wurden von der Firma Halle Nachf. geliefert.

**Aufnahmen.**

Bei den Aufnahmen wurde ein Bereich von rd.  $3^{\circ}\text{C}$  in einer Viertel- bis einer ganzen Stunde durchlaufen. Die Vorversuche hatten bei der Umwandlung eine zweimalige Unstetigkeit im Fallen des Gangunter-

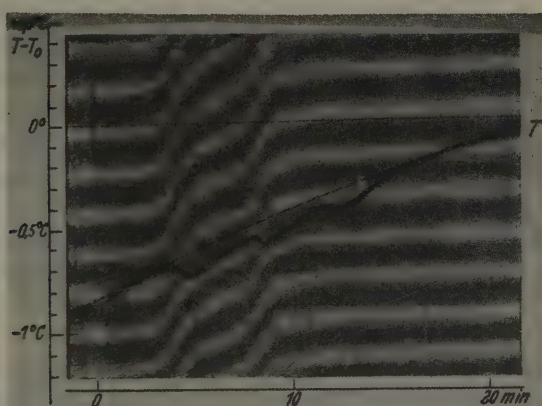


Fig. 5a.

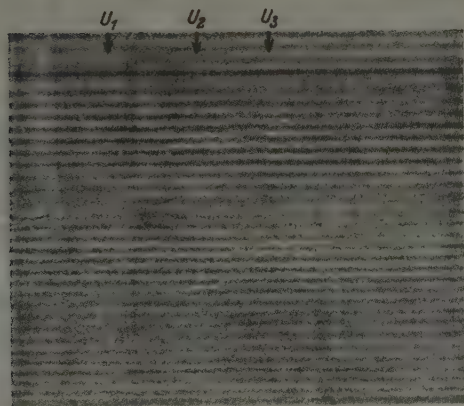


Fig. 5b.

schiedes ergeben. Die auf dem Diagramm des 1. Strahlenganges durch den Lichtzeiger des Galvanometers mit aufgezeichnete Temperatur/Zeit-Kurve zeigte statt der zu erwartenden zwei thermischen Haltepunkte, deren drei innerhalb eines Bereiches von rd.  $1^\circ \text{C}$  (Fig. 5a). Die beiden ersten fielen — meist mit geringer zeitlicher Verzögerung — mit den beiden Unstetigkeiten des Gangunterschiedes zusammen; sie mögen  $U_1$  und  $U_2$  heißen. Der dritte —  $U_3$  — lag etwas höher als Begleiter einer in Richtung der  $c$ -Achse vorübergehend auftretenden Doppelbrechung. Sämtliche Punkte lagen zwischen  $-1,8^\circ$  und  $+2,2^\circ$ .

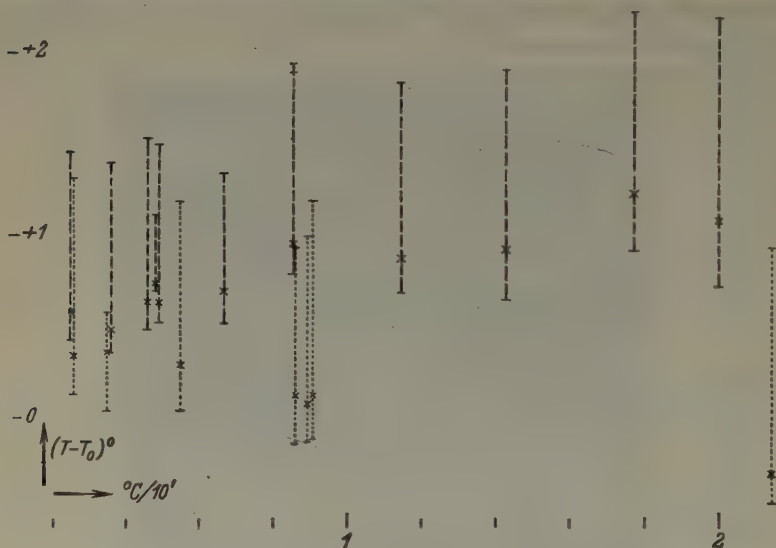


Fig. 6.

Mit dem Probekörper B, der schon zu den Vorversuchen gedient hatte, war eine größere Anzahl von Aufnahmen gemacht worden. Diese Werte sind in Fig. 6 in Abhängigkeit von der Heizgeschwindigkeit aufgetragen. Als Heizgeschwindigkeit wurde die Temperaturänderung vom Beginn der Aufnahme bis hinter den letzten Haltepunkt auf 10 Minuten umgerechnet genommen. Der Temperaturbereich jeder Gesamtumwandlung ist ausgezogen (mit fallender Temperatur punktierte Linien),  $U_1$  und  $U_3$  sind als unterer und oberer Begrenzungsstrich,  $U_2$  dazwischen als Kreuzchen eingetragen.

Es zeigte sich, daß die Haltepunkte der Aufwärtsumwandlung, die bei einer Heizgeschwindigkeit von etwa  $2^\circ/10'$  um rd.  $1^\circ$  höher lagen als die entsprechenden der Abwärtsumwandlung, sich diesen bei geringeren



Geschwindigkeiten (etwa  $0,2^\circ/10'$ ) bis auf  $0,2$ – $0,3^\circ$  näherten. Die Abstände der drei Punkte voneinander wurden mit steigender Geschwindigkeit vergrößert und schienen sich bei sehr langsamen Temperaturänderungen Grenzwerten von etwa  $0,1^\circ$  für  $T_{U_1} - T_{U_1}$ , bzw.  $0,7^\circ$  für  $T_{U_1} - T_{U_2}$  zu nähern.

Von Einfluß auf die Umwandlungstemperaturen ist auch die Vorbehandlung. Der gesamte Vorgang trat in primären Tiefquarzen bei der Erstumwandlung um etwa  $\frac{3}{4}^\circ$  tiefer auf, als bei späteren Wiederholungen der Umwandlung. Die Aufnahmen von  $D$  und  $E$  zeigten diesen Effekt. In beiden Fällen wurde die den Probekörper enthaltende Patrone erst kurz vor der Erstaufnahme in den bereits längere Zeit geheizten Ofen (s. S. 297) unter dauernder Kontrolle der Temperatur langsam eingesetzt, um ein Umwandeln vor der Aufnahme zu vermeiden.

Die Haltepunkte waren auf den Diagrammen der Aufwärtsumwandlungen immer gut zu erkennen. In der umgekehrten Richtung war dies, besonders bei langsamerer Temperaturänderung, nicht der Fall; wie denn bei Abwärtsumwandlungen überhaupt alle Vorgänge eine Neigung zu größerer Stetigkeit zeigten. Es mußten hierbei mehrfach die mit den entsprechenden optischen Erscheinungen gleichzeitigen Temperaturen als Umwandlungstemperaturen angenommen werden, ohne daß sie durch deutlich erkennbare Haltepunkte als solche gekennzeichnet waren.

### Optische Erscheinungen.

Strahlengang 1. Fig. 7 zeigt die Änderung des Gangunterschiedes  $\perp c$  von Zimmertemperatur bis etwa  $680^\circ$  (»Übersichtsdiagramm«). Es ist dies das bekannte Bild fast aller physikalischen Eigenschaften des

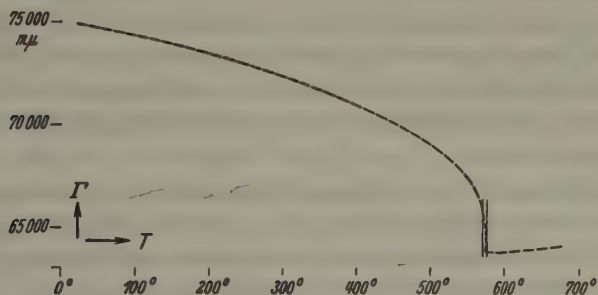


Fig. 7.

Quarzes. Ein mit zunehmender Temperatur immer stärker werdendes — in diesem Falle — Abnehmen im Bereiche des Tiefquarzes, das schließlich fast senkrecht verläuft und dann mit einem Sprunge in die Kurve des

Hochquarzes übergeht, die mit sehr geringer Neigung langsam wieder ansteigt. Die Zusammengehörigkeit der Streifen vor und nach dem Sprunge wurde aus einem anderen Übersichtsdiagramm erhalten, bei dessen Aufnahme die Heizgeschwindigkeit vor der Umwandlung stark abgebremst worden war.

Das Temperaturgebiet der langsamen Aufnahmen ist die in der genannten Figur durch senkrechte Striche eingegengte Umgebung dieses Sprunges.

Fig. 8 zeigt die Gangunterschied/Temperaturkurven dreier gewöhnlicher Aufnahmen, also den in Fig. 7 eingegrenzten Bereich etwa

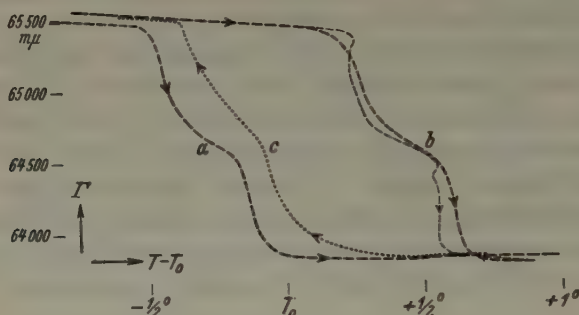


Fig. 8.

100fach in Richtung der Zeitkoordinate vergrößert. *a* ist die Erstumwandlung, *b* eine spätere Aufwärtsumwandlung, *c* eine Abwärtsumwandlung des Probekörpers *D*.

Die dünne, gestrichelte Kurve ergibt sich aus der Aufnahme *b*, wenn die Temperaturwerte nicht der Ausgleichskurve (s. S. 300), sondern der vom Lichtzeiger des Galvanometers gezeichneten Temperatur/Zeitkurve unter Berücksichtigung der mutmaßlichen zeitlichen Verschiebung entnommen werden.

Gleichzeitige visuelle Beobachtungen des nicht zur Aufnahme verwendeten längerwelligen Teiles des Spektrums des 1. Strahlenganges ergaben, daß sich die Müllerschen Streifen während ihres beschleunigten Wanderns bei  $U_1$  und  $U_2$  (s. S. 303) schräg stellten (in einzelnen Fällen wohl auch krümmten), was dann ein Verwaschen des von der Zylinderlinse auf die Trommel geworfenen Bildes zur Folge hatte. Ein Verschwimmen oder gar Verschwinden der Streifen, wie von Le Chatelier und Mallard (3, S. 124) beschrieben, wurde nicht beobachtet. Das bedeutet, daß sich die Umwandlungen, an einer Stelle beginnend, in einer ziemlich gleich-

mäßigen gegen den Lichtstrahl geneigten Front durch den Kristall fort-pflanzen; für den vom Licht des Strahlenganges 1 erfaßten Bereich des Kristalls brauchten sie dazu bei langsamer Temperaturänderung bis zu  $1\frac{1}{2}$  Minuten. Die Stärke der Neigung (nach der Unschärfe der Diagramme beurteilt) war sehr wechselnd. Allgemein kippten die Streifen um so mehr über, je geringer die Heizgeschwindigkeit war, aufwärts bei  $U_1$  etwas mehr als bei  $U_2$ , abwärts dagegen, wenn überhaupt, nur bei  $U_2$ . Daß die Streifen bei  $U_2$  für dieselbe Probe bei Um- und Rückwandlung, also bei entgegengesetzter Wanderrichtung, immer nach der gleichen Seite kippten, deutet an, daß die Fortpflanzung des Vorganges in beiden Fällen in annähernd entgegengesetzter Richtung verläuft. Da sich aber über den Verlauf der Wärmeströmungen im Kristall bei der benutzten Apparatur keine Aussagen machen ließen, soll diese ganze Frage nicht weiter berührt werden.

Die langsamen Aufnahmen zeigen, daß die Änderung des Gangunterschiedes, die den »Sprung« in den Übersichtsaufnahmen ausmacht, aus mehreren Teilen besteht. Nachdem der Gangunterschied mit zunehmender Temperatur immer mehr abgenommen hat, erfolgt ein starkes Fallen bei Konstantbleiben der Temperatur, also ein wirklicher Sprung ( $U_1$ ), dann eine ziemlich schnelle Abnahme bei wieder weiter steigender Temperatur, darauf nochmals ein Sprung ( $U_2$ ), und endlich ein rasch schwächer werdendes Absinken, das zu dem zunächst konstant bleibenden Betrage des Gangunterschiedes im Bereiche oberhalb  $U_2$  führt, und jedenfalls mit zu diesem gehört. Hierbei treten für das Durchlaufen des Bereiches mit steigender bzw. fallender Temperatur folgende immer wiederkehrende charakteristische Unterschiede auf:

Der Hauptteil der Gangunterschiedsänderungen entfällt bei der Aufwärtsumwandlung auf die beiden Sprünge bei  $U_1$  und  $U_2$ , während der Anteil des Zwischenstückes relativ klein, der zu Beginn des Bereiches oberhalb  $U_2$  mehr oder weniger unwesentlich ist. Mit sinkender Temperatur dagegen geht der horizontale Verlauf des Gangunterschiedes oberhalb  $U_2$  in ein immer steiler werdendes Ansteigen über, an das sich mit einem etwas gerundeten Knick ( $U_2$ ) — mit etwas höherem Gangunterschied als am oberen Ende des betreffenden Sprunges bei steigender Temperatur — das Zwischenstück anschließt. Dieses geht seinerseits — wieder mit etwas höherem Gangunterschied, analog  $U_2$  — mit einem scharfen Knick ( $U_1$ ) in den Bereich des Niederquarzes über. Bei rascherer Abkühlung trat bei  $U_1$  sogar eine geringfügige Rekurrenz der Müllerschen Streifen auf. Unterhalb  $U_1$  gleicht das Bild wieder ganz dem bei steigender Temperatur.

Der Versuch einer Erklärung dieser Unterschiede zwischen dem Verlauf des Gangunterschiedes bei steigender bzw. fallender Temperatur ist in Fig. 9 schematisch angedeutet.

Die Kurven  $N$ ,  $Z$  und  $H'$  seien die Temperaturabhängigkeiten des Gangunterschiedes von Tiefquarz, der Modifikation zwischen  $U_1$  und  $U_2$  («Zwischenstück») und der Modifikation oberhalb  $U_2$ . (Ob  $H'$  schon mit dem Hochquarz identisch ist oder eine bei  $U_3$  in diesen übergehende weitere Zwischenmodifikation, ist hierbei gleichgültig.) Die Annahme einer besonderen Modifikation zwischen  $U_1$  und  $U_2$  erscheint durch die von thermischen Haltepunkten begleiteten Unstetigkeiten aller beobachteten

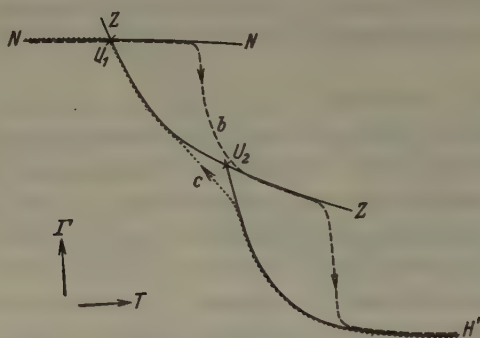


Fig. 9.

optischen Erscheinungen hinreichend begründet. Die Kurvenschnittpunkte sind die Umwandlungen  $U_1$  und  $U_2$ . Den tatsächlichen Ablauf der Umwandlungen in diesem Schema zeigen die der Fig. 8 entnommenen Kurven  $b$  mit steigender und  $c$  mit fallender Temperatur ( $b$  ist die in der Fig. 8 punktierte Kurve, die Rekurrenzen sind aber gerade durchgezogen). Es folgt also der Gangunterschied bei steigender Temperatur der Kurve  $N$  über  $U_1$  hinaus, springt dann irgendwo auf  $Z$  und von dieser irgendwo hinter  $U_2$  auf  $H'$  über. Bei fallender Temperatur dagegen werden die Schnittpunkte respektiert, höchstens daß  $U_1$  ein wenig überschritten wird und ein kleiner Sprung von  $Z$  auf  $N$  erfolgt, wie die erwähnte geringfügige Rekurrenz auf einigen Abwärtsdiagrammen bei  $U_1$  zeigte. Es wird also angenommen, daß diese Umwandlungspunkte sich viel leichter überhitzen als unterkühlen lassen; da die thermischen Effekte bei steigender Temperatur stark, bei fallender aber sehr gering waren, erscheint diese Annahme zulässig. Für die Eintragung der Kurven  $b$  und  $c$  aus Fig. 8 in das Schema mußte berücksichtigt werden, daß die Lage der



Temperaturkurven in den Diagrammen auch als Differenz gegen  $T_0$  nicht ganz richtig ist. Da das Thermoelement außen am Quarz anlag, sich also auf dem Wege des Temperaturgefälles vom heißesten (bzw. kältesten Teile) des Ofens zum durchleuchteten Teile des Probekörpers befand, ist anzunehmen, daß in diesem beim Heizen eine niedrigere, beim Abkühlen eine höhere als die angezeigte Temperatur herrschte. Die Größe des Betrages, um den die Kurven demnach in Richtung der Temperaturachse aufeinander zugeschoben werden müssen — die auch von Fall zu Fall verschieden sein dürfte —, läßt sich aber nicht angeben; die Form der Kurven machte eine Annäherung um etwa  $0,4^\circ \text{C}$  notwendig. Wie groß die auf jede der beiden Kurven entfallenden Anteile dieser Verschiebung sind, läßt sich gleichfalls nicht angeben. Für die Anbringung der Temperaturskala wurden einfach gleiche Anteile angenommen. Eine Korrektur in Richtung der Gangunterschiedsachse, die einer Verschiebung der Müllerschen Streifen im Diagramm um etwa  $\frac{1}{4} \text{ mm}$  entsprach, blieb damit innerhalb der Fehlergrenze.

Schwierigkeiten bei der Unterbringung in dieses Schema machten die Erstumwandlungen (s. S. 304). Ihre Gangunterschiedskurven sind denen der späteren Aufwärtsumwandlungen völlig gleich, liegen nur, wie schon erwähnt, bei niedrigeren Temperaturen selbst als die der zugehörigen Abwärtsumwandlungen. Wollte man einfach annehmen, daß in diesem Falle eine geringere Überhitzung eintrete, so müßte die Form der Kurven sich der der Abwärtskurven nähern, auf jeden Fall dürften deren Temperaturen nicht unterschritten werden, da sich wohl nicht annehmen läßt, daß beim Heizen das Innere des Probekörpers heißer gewesen sein solle als die Lötstelle des Thermoelementes. Es bleibt nur die Annahme übrig, daß bei Erstumwandlungen die Kurven  $Z$  und  $H'$  zu tieferen Temperaturen verschoben sind.

Von Interesse ist noch die Frage, ob es sich bei der Modifikation zwischen  $U_1$  und  $U_2$  um einen Gleichgewichtszustand — wenn auch nur von sehr kleinem Temperaturbereich — oder um einen labilen Übergangszustand handelt. Hält man nach Überschreiten des einen Umwandlungspunktes die Temperatur konstant, so müßte im ersteren Falle der Gangunterschied gleichfalls konstant bleiben, im letzteren aber sich weiter ändern, bis schließlich eine andere Umwandlung eintritt. Leider machte die große Trägheit des Ofens, die dieser im Interesse möglichst gleichmäßiger langsamer Temperaturänderungen besitzen mußte, ein Konstanthalten nach Erreichung einer bestimmten Temperatur sehr schwierig. Dagegen gelang es, das Heizen nach Überschreiten von  $U_1$  vor Erreichen von  $U_2$  abzustoppen, und die Temperatur wieder sinken zu lassen.

Dabei zeigte es sich, daß der Gangunterschied diese Umkehr machte, und im Diagramm das für Abwärtsumwandlungen typische Bild auftrat.

Völlig analog verlief der entsprechende Versuch von höheren Temperaturen kommend mit  $U_2$ .

Auch das Ansteigen des Gangunterschiedes beim Abkühlen oberhalb  $U_2$  ließ sich durch Wiederanheizen vor Erreichen dieser Umwandlung ohne Sprung rückläufig machen.

Demnach ist auch für die gekrümmten Teile der schematischen Kurven  $Z$  und  $H'$  der Gangunterschied eine Funktion der Temperatur.

$U_3$  ist von einem Wiederanstieg des Gangunterschiedes begleitet, doch ist die Verschiebung so gering, daß sie nur durch genaues Ausmessen der Lage der Müllerschen Streifen zu erkennen ist. Ein deutlicher Effekt begleitet  $U_3$  aber auf den Diagrammen des 2. Strahlenganges (Fig. 5b), die deshalb hier kurz besprochen werden sollen, obgleich eine Erklärung der auf diesen aufgezeichneten Erscheinungen nähere, über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehende Untersuchungen nötig machen würde.

Strahlengang 2. Aus der unverrückten Lage der von der zwischen Quarz und Analysator eingeschalteten doppelbrechenden Platte herrührenden Müllerschen Streifen sowie aus dem Vorhandensein der  $45^\circ$ -Streifen (s. S. 302) geht hervor, daß die untersuchten Quarze im Bereich der Niedermodifikation und oberhalb  $U_2$  einachsigt waren. Im Bereich zwischen  $U_1$  und  $U_2$  und in der Umgebung von  $U_3$  dagegen zeigt sich Doppelbrechung durch Verschwinden der  $45^\circ$ -Streifen und Verschiebungen der von der eingeschalteten Platte herrührenden Interferenzstreifen. Diese sehr geringen Verschiebungen sind nur auf den Übersichtsaufnahmen zu erkennen. In den beiden Temperaturbereichen, in denen Doppelbrechung in Richtung der  $c$ -Achse auftritt (zwischen  $U_1$  und  $U_2$  und in der Umgebung von  $U_3$ ), wechselt während ihres Bestehens der Verschiebungssinn je einmal das Vorzeichen, und zwar scheint im zweiten Falle (Umgebung von  $U_3$ ) der Vorzeichenwechsel die eigentliche Begleiterscheinung des dritten Haltepunktes und damit der Umwandlung  $U_3$  zu sein.

(Der Beginn dieses zweiten Auftretens von Doppelbrechung in Richtung der  $c$ -Achse war übrigens in einigen Fällen auch von einem thermischen Haltepunkt begleitet. Diese Erscheinung wurde in der graphischen Übersicht der Umwandlungstemperaturen (Fig. 6) mit ein-

getragen. Im übrigen soll auf sie nicht weiter eingegangen werden, da sie mit der Seltenheit ihres Auftretens im Gegensatz zu der Regelmäßigkeit des Auftretens der anderen Erscheinungen steht.)

In der Axialaufnahme war die Verschiebung der Müllerschen Streifen für das Gebiet zwischen  $U_1$  und  $U_2$  über das ganze Spektrum hin gleichsinnig (im vorliegenden Fall erst zum roten und dann zum blauen Ende des Spektrums hin). Bei  $U_3$  waren die Spektralbereiche mit scheinbar parallelen Polarisatoren (infolge der Dispersion der Drehung, s. S. 302) unterschieden durch entgegengesetzten Verschiebungssinn. (Für die Bereiche mit scheinbar gekreuzten Polarisatoren hier erst zum blauen und dann zum roten Ende hin.)

Entsprechende Bilder bekommt man, wenn man eine Doppelbrechung — etwa mittels eines Kompensators — im ersten Falle zwischen Quarz und Einschaltplatte (hier erst in Additions- und dann in Subtraktionsstellung zu letzterer), in dem anderen Falle durch den Quarz von der Einschaltplatte getrennt — also zwischen Polarisator und Quarz — (hier erst in Subtraktions- und dann in Additionsstellung zur Einschaltplatte) entstehen und wieder verschwinden läßt. Der Unterschied dieser Vergleichsbilder voneinander liegt darin, daß im ersteren Fall die beiden Doppelbrechungen — Kompensator und Einschaltplatte — zueinander fest stehen, und nur der Polarisator in Abhängigkeit von der Wellenlänge gedreht erscheint, während im letzteren Falle scheinbar der Kompensator gegen die Einschaltplatte gedreht wird.

Die Verschiebungen betrugen höchstens bis  $\frac{1}{4}$  Ordnung zwischen  $U_1$  und  $U_2$ , bei  $U_3$  waren sie noch wesentlich geringer. In dem Bereich zwischen  $U_1$  und  $U_2$  ließ sich ein periodisches Zunehmen des Betrages von je einer  $45^\circ$ -Stellung zur nächsten (im Sinne steigender Drehung) erkennen. Wohl infolgedessen zeigten die der  $45^\circ$ -Stellung benachbarten Müllerschen Streifen Schwankungen ihres Abstandes voneinander, und zwar hier zuerst eine Vergrößerung und dann eine Verringerung; auch mögen die geringen Verschiebungen der  $45^\circ$ -Stellungen zum roten Ende des Spektrums hin (infolge Steigens der Drehung, s. S. 302) hierbei eine Rolle spielen. Bei  $U_3$  erklärt sich eine entsprechende Erscheinung aus dem Wechsel der Verschiebungsrichtungen der Müllerschen Streifen.

Diese Abstandsänderungen der den  $45^\circ$ -Stellungen benachbarten Müllerschen Streifen sind auch auf den langsamen Aufnahmen gut zu erkennen und ermöglichen die Zuordnung der optischen Erscheinungen der beiden Strahlengänge im einzelnen. Besonders wichtig ist dies bei  $U_3$ ,

weil die optischen Begleiterscheinungen des Haltepunktes auf den Diagrammen des 1. Strahlenganges so gering waren.

Von einer Ausmessung des Ganges des Drehbetrages wurde abgesehen. Einmal waren die Verschiebungsbeträge der 45°-Streifen recht gering, und außerdem verschwanden diese, wegen der zu der Drehung hinzukommenden Doppelbrechung gerade in den interessierenden Bereichen, und die Lage der 45°-Stellungen ließ sich hier nur sehr ungenau nach den ihnen benachbarten Müllerschen Streifen angeben. Aus dieser Auszeichnung der 45°-Stellungen im Verhalten der benachbarten Interferenzstreifen und aus dem Vergleich der Lage der Interferenzstreifen überhaupt in diesen Gebieten mit der einer Aufnahme ohne Quarz (s. S. 302) folgt aber, daß der Quarz während des ganzen Überganges von der Tief- zur Hochmodifikation dauernd optisch aktiv bleibt.

### Zusammenfassung.

Während der  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung des Quarzes wurden über einen Bereich von etwa 4° C die Temperatur, die Doppelbrechung für eine Richtung senkrecht zur optischen Achse und optische Erscheinungen in Richtung der optischen Achse gleichzeitig photographisch aufgezeichnet.

Aus dem Auftreten dreier, von Unstetigkeiten im Gange der optischen Eigenschaften mit der Temperatur begleiteter thermischer Haltepunkte wurde auf das Vorhandensein von zwei Zwischenmodifikationen geschlossen, deren tiefere wahrscheinlich optisch zweiachsig ist.

Während beider Zwischenmodifikationen bestehen Gleichgewichtszustände.

Ich möchte diese Arbeit nicht abschließen, ohne Herrn Prof. Dr. Walter Schmidt, dem Vorstand des Mineralogischen Instituts der Technischen Hochschule Berlin, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielfache Förderung während ihrer Durchführung. Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. H. W. Lindley desselben Instituts für seine vielfältige Beratung und Unterstützung insbesondere beim Bau der Apparatur.

### Literatur.

1. Le Chatelier, Sur la dilatation du quartz. Bull. Soc. franç. Minéral. 18 (1890) 112–118.
2. Le Chatelier, Sur la polarisation rotatoire du quartz. Bull. Soc. franç. Minéral. 18 (1890) 119.
3. Mallard und Le Chatelier, Sur la variation qu'éprouvent, avec la température,



- les biréfringences du quartz, de la barytine et du disthène. Bull. Soc. franç. Minéral. 13 (1890) 123.
4. W. Schmidt und E. Baier, Versuche über die Kinetik der Änderung optischer Eigenschaften mit der Temperatur. Z. Kristallogr. 68 (1928) 477.
  5. Fritz Müller und Pinagel, Untersuchung der Änderung der Doppelbrechung bei Quarz und Rauchquarz bei steigender Temperatur unter Anwendung der Müllerschen Streifenmethode. Meldearbeit zum Hauptexamen, Technische Hochschule Berlin 1934.
  6. Bates und Phelps, A Suggested new Base Point of the Thermometric Scale and the  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  Inversion of Quartz. Sci. Pap. Bur. Stand 22 (1927) 315.
  7. Ehringhaus, Beiträge zur Kenntnis der Dispersion der Doppelbrechung der Kristalle. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 41 (1917) 342.
  8. H. E. v. Steinwehr, Umwandlung  $\alpha$ - $\beta$ -Quarz. Naturwiss. 25 (1937) 348, vorläufige Mitteilung über die vorliegende Arbeit.

Eingegangen den 8. März 1938.

---

## Über die photochemischen Eigenschaften des Sodaliths von Kisshu, Korea<sup>1)</sup>.

Von Ei-ichi Iwase, Tokio.

Die optischen sowie photochemischen Eigenschaften und die grobe chemische Analyse zeigten, daß das blaßrote Mineral, welches in Nephelinstücken aus Jiohachidō (Kankiohokudō, Korea) vorkommt, eine Abart von Sodalith ist und mit dem selten gefundenen Hackmanit starke Ähnlichkeit hat. Wegen der äußerst bemerkenswerten Eigenschaften dieses Minerals — seine Fluoreszenz und seine Verfärbung durch Licht — wurden eingehende Untersuchungen angestellt.

### I.

Gelegentlich einer Untersuchungsreihe über Lumineszenz koreanischer Mineralien war ich auf folgende merkwürdige fluoreszierende Stufen gestoßen: Läßt man auf ein Nephelinstück von Jiohachidō (Chōhakumen, Kisshugun, Kankiohokudō) ultraviolette Strahlen fallen, so findet man, daß ein aderähnlicher Teil des Stückes stark und prächtig orangerot fluoresciert. Dieses veranschaulicht der Vergleich der in Fig. 1 zusammengestellten zwei Aufnahmen des Nephelinstückes, eine gewöhnliche Aufnahme und eine Fluoreszenzaufnahme. Die Fluoreszenzaufnahme wurde auf folgende Weise gemacht: Zuerst wurde das Stück durch Bestrahlung mit dem Licht einer Quarz-Quecksilberbogenlampe, das durch Wood-sches Glas filtriert wurde, zur Fluoreszenz gebracht. Unter Benutzung eines »Riken Ultrazin«-Filters Nr. 5 und von »Ilford Hypersensitive Panchromatic«-Platten wurde es dann in seinem eigenen Fluoreszenzlichte aufgenommen.

Der im ultravioletten Lichte orangerot fluoreszierende Teil ist halbdurchscheinend. Die Fläche eines frischen Bruchstückes ist anfänglich fast farblos, wird aber nach kurzer Zeit blaßrosa. Das spezifische Gewicht beträgt 2,33 und die Härte 5,5. Optisch verhält es sich isotrop. Der Brechungsexponent ist sehr niedrig ( $1,483 < n_D < 1,486$ ). Durch Säure zersetzt es sich und gelatiniert. Wird zum Pulver dieses blaßrosafarbenen Teils verdünnte Salpetersäure hinzugefügt, erhitzt und abfiltriert, und gibt man dann zum Filtrat tropfenweise  $AgNO_3$ -Lösung, so entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber. Die chemische Zusammensetzung (abgesehen von Alkalimetallen) lautet wie folgt<sup>2)</sup>:  $SiO_2$  35%,

1) Der Hauptteil dieser Abhandlung wurde in der Generalversammlung der japanischen chemischen Gesellschaft am 4. April 1937 vorgetragen.

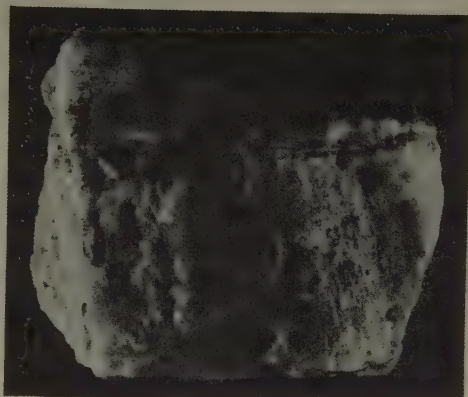
2) Stellt man dünne Plättchen aus dem fluoreszierenden Gesteinsteil her und mikroskopiert diese, so finden sich im Sodalith Nephelin und andere Mineralien sehr

$Al_2O_3$  30%,  $CaO$  1,3%,  $MgO$  0,1%,  $Fe_2O_3$  3,6%,  $Cl_2$  5,0%, Glühverlust 1%.

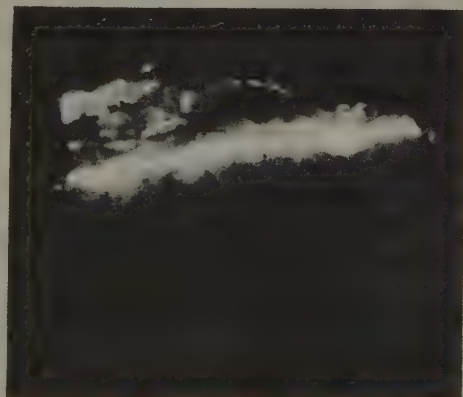
Aus allem läßt sich zwanglos schließen, daß der blaßrote Teil in diesem Nephelin als Sodalith angesehen werden kann. Dennoch zeigt diese Stufe merkwürdige Unterschiede vom schon bekannten dunkelblauen Sodalith aus Fukushinzan (Kögendō, Korea) sowohl in seiner Fluorescenz als in der Verfärbung durch Licht. Im nachfolgenden sind eingehende Untersuchungen über diese photochemischen Eigenschaften und Vergleiche mit dunkelblauem Sodalith sowie mit sogenanntem Hackmanit angestellt.

## II.

Färbungserscheinungen durch Licht. Höchst bemerkenswert ist bei diesem Sodalith, daß er sich intensiv rotviolett verfärbt, wenn er ultravioletttem Lichte ausgesetzt wird<sup>1)</sup>. Die Sodalithstufe wird mit schwarzem, glanzlosem Papier bedeckt, aus welchem ein 4 mm breites viereckiges Loch ausgeschnitten ist. Diese Probe wird durch Quecksilberbogenlicht aus



a. Gewöhnliche Aufnahme (im Tageslicht).



b. Fluoreszenzaufnahme (im ultravioletten Licht).

Fig. 1. Verteilung des durch Beleuchtung mit ultraviolettem Lichte fluorescenzfähigen Sodalith in einem Nephelinstück aus Jiohachidō (nat. Gr.

unregelmäßig verteilt. Demzufolge war es schwierig, Stücke von reinem Sodalith zu sammeln, selbst wenn sie mit Hilfe der Fluorescenz im ultravioletten Licht ausgewählt wurden. Deshalb zögerte ich, eine vollständige chemische Analyse durchzuführen.

1) Erst nach Abschluß meiner Versuche fand ich in der neuen Literatur die

einer Hewitt-Quarz-Quecksilberlampe, die mit 3 A und 100 V betrieben wird, aus 12,5 cm Entfernung beleuchtet, und ihre Verfärbungsverhältnisse werden mittels eines Stufenphotometers nach Pulfrich untersucht. Für die Bequemlichkeit der Messungen richtet man die rotviolette Verfärbung auf neutrale Nuance ein durch Einfügung des Filters Nr. IV<sup>2)</sup> in das Okular des Stufenphotometers. Die Verfärbungskurve zeigt zwei Maxima  $\alpha$  und  $\beta$ , wie aus Fig. 2 ersichtlich ist. Das erhaltene Bild verhält sich ganz ähnlich der Solarisation des negativen Lichtbildes einer photographischen Platte. Vermutlich sind die Mechanismen beider Phänomene einander gleich.

Auf dieselbe Weise wurde eine Serie von Messungen ausgeführt, wobei der Abstand zwischen Probe und Lichtquelle geändert wurde. Man erhält daraus den Zusammenhang zwischen der Intensität der Lichtquelle und der zum Auftreten der Maxima  $\alpha$  und  $\beta$  erforderlichen Belichtungszeit (Fig. 3). Die Werte der Belichtungszeit für  $\alpha$  und  $\beta$  nehmen

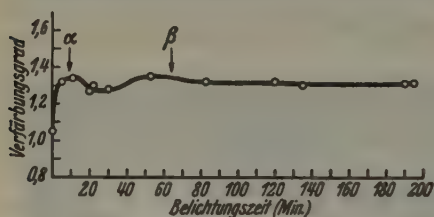


Fig. 2.  
Verfärbungskurve des Sodaliths aus Jiohachidō. Entfernung der Lichtquelle: 12,5 cm.

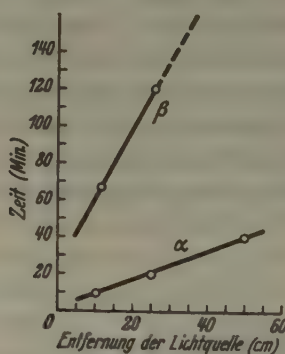


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Intensität der Lichtquelle und der zum Auftreten von Maxima  $\alpha$  und  $\beta$  erforderlichen Belichtungszeit.

mit dem Abstand linear zu. Wenn die Lichtquelle 50 cm von der Probe entfernt wird, ist eine sehr lange Belichtungszeit nötig bis zum Erscheinen des Maximums  $\beta$ . Daher war es praktisch nicht möglich, dieses bei Versuchen zu erzeugen.

Mittels Lichtfiltern wurde die Verfärbung untersucht in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Hg-Lichtes sowie das Verblässen der auf diesem Wege erzeugten Färbung nach Unterbrechung der Belichtung. Tab. I für uns außerordentlich interessante Feststellung des amerikanischen Mineralogen O. Ivan Lee, daß sich Hackmanit von Bancroft, Ontario, durch Belichtung mit ultravioletttem Lichte zu einem dunkelhimbeerfarbenen oder tiefvioletten Ton verfärbt. Science 85 (1937) Nr. 2195, Suppl. S. 8.

2) Die Farbe des Filters Nr. IV ist gelbgrün, entsprechend seiner maximalen Durchlässigkeit bei 535 m $\mu$ . Vgl. C. Pulfrich, Z. Instrumentenkde 45 (1925) 110.

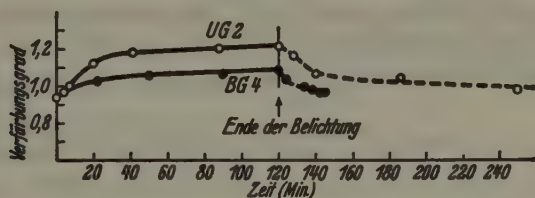


gibt die Wellenlängen des Durchlässigkeitsmaximums und seine Durchlässigkeitskoeffizienten für die hier benutzten Lichtfilter von Schott.

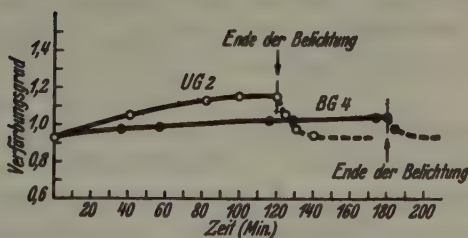
Tab. I. Durchlässigkeitsmaxima und Durchlässigkeitskoeffizient der Filter (nach Angaben der Firma).

Art und Farbe des Filters		Wellenlänge des Durchlässigkeitsmaximums	Durchlässigkeitskoeffizient (bei 1 mm Dicke)
VG 2	grün	540 m $\mu$	63%
BG 4	kobaltblau	420	86
UG 2	rotviolett	360	84

Fig. 4a zeigt die Versuchsergebnisse bei Belichtung in 12,5 cm Entfernung. Die Belichtung durch das grüne Filter ruft keine Verfärbung hervor, während das Mineral durch die Belichtung beim Einschalten des kobaltblauen oder rotvioletten Filters eine bemerkenswerte Farbvertiefung



a. Entfernung der Lichtquelle: 12,5 cm.



b. Entfernung der Lichtquelle: 50 cm.

Fig. 4. Verfärbung des Sodaliths aus Jiohachidō durch gefiltertes Licht und sein Verblasen.

erleidet. Im letzten Falle läßt sich das Verfärbungsmaximum nach ungefähr einer Stunde Bestrahlung erreichen. Rotviolette Belichtung gibt dunklere Verfärbung als kobaltblaue. Die so erregte Färbung verblaßt im Dunkeln allmählich zu einem hellen Rosa. Nach zwei Stunden wurde die Belichtung unterbrochen und die zeitliche Abschwächung der Färbung verfolgt. Die durch kobaltblaue Belichtung erzeugte Färbung verblaßt

zum ursprünglichen Hellrosa in weniger als 30 Minuten. Dagegen sind zwei Stunden und mehr für die Umkehr der durch rotviolette Belichtung zustande kommenden tieferen Färbung erforderlich.

Die Versuchsergebnisse bei Exposition in 50 cm Entfernung sind in Fig. 4b zusammengestellt. Ein Vergleich der zwei Figuren (Fig. 4a und b) ergibt, daß dieses Mineral mit Zunahme der Helligkeit des erregenden Lichtes dunklere Farben annimmt. Im Verlaufe von 30–40 Minuten nach Einstellung der Belichtung verblaßt die gefärbte Probe, deren Verfärbungsgrad kleiner als 1,15 ist, und geht schließlich in ihren alten Zustand zurück. Diese spontane Umkehrerscheinung tritt viel langsamer ein, wenn die erregte Verfärbung so weit fortgeschritten ist, daß der Wert für den Verfärbungsgrad, wie bei Kurve UG 2, Fig. 4a, mehr als 1,2 beträgt.

Aus den oben erwähnten Meßergebnissen geht zudem hervor, daß die Wellenlänge der für diese Farbvertiefung verantwortlichen Strahlung kürzer als ungefähr  $420\text{ m}\mu$  sein muß. Dies stimmt überein mit Liebisch's Angabe<sup>1)</sup>, daß Sodalith vom Vesuv durch Belichtung mit kurzwelligem Licht von etwa  $365\text{ m}\mu$  zur intensivsten Fluoreszenz gebracht wurde.

Fluoreszenz bei Erregung mit ultravioletttem Lichte. Unter Wirkung des ultravioletten Lichtes erleidet dieser Sodalith die vorstehend beschriebene Farbvertiefung, welche zugleich von schöner orangeroter Fluoreszenz begleitet wird. Bezüglich der orangeroten Fluoreszenz des Sodaliths sind schon mehrere Angaben von Th. Liebisch<sup>1)</sup>, M. L. Loyer<sup>2)</sup>, W. L. Brown<sup>3)</sup>, A. Quinn<sup>4)</sup> und L. L. Smith<sup>5)</sup> vorhanden.

Ihre genauere spektroskopische Untersuchung scheint aber bis jetzt nicht durchgeführt worden zu sein. Deshalb wurde mittels eines kleinen Glasprismaspektrographen von Fuess das ausgestrahlte Licht photographisch festgehalten. Die Kurve I, Fig. 5A, ist eine schematische Darstellung der photometrischen Kurve des mit einer »Ilford Special Rapid Panchromatic«-Platte aufgenommenen Fluoreszenzspektrums. Als Kurve II ist in Fig. 5A die spektrale Intensitätsverteilung des elektrischen Lämpchens selbst (bei 7 V Beleuchtung) bezeichnet, d. h. der eigene Empfindlichkeitsunterschied der hier verwendeten photographischen

1) Th. Liebisch, Ber. Berliner Akad. (1912) 230.

2) M. L. Loyer, Bull. Soc. franç. Minéral. 53 (1930) 515.

3) W. L. Brown, Univ. Toronto Stud., Geol. Ser., No. 85 (1933) 21.

4) A. Quinn, Amer. Min. 20 (1935) 466.

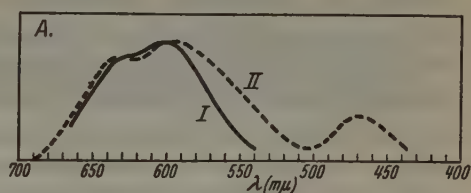
5) L. L. Smith, Amer. Min. 22 (1937) 304.

Platte für verschiedene Farben angegeben. Durch mäßig lange Belichtung mittels des Lämpchens wurde die maximale Schwärzung auf der photographischen Platte bei etwa  $600\text{ m}\mu$  gleich groß, und dann wurden beide Kurven übereinandergelegt. Mit abnehmender Wellenlänge, im Wellenlängenbereich kleiner als  $600\text{ m}\mu$ , entfernt sich die photometrische Kurve des Fluoreszenzspektrums von der eigenen Farbenempfindlichkeitskurve. Auch im längeren spektralen Bereich ( $> 635\text{ m}\mu$ ) sind beide Kurven um so mehr voneinander getrennt, je größer die Wellenlänge ist. Da sich die durch Fluoreszenz des Sodaliths hervorgebrachte Schwärzung der photographischen Platte bei  $570\text{ m}\mu$  sowie  $680\text{ m}\mu$  auf die Hälfte der eigenen Farbenempfindlichkeit vermindert, können ganz roh die Lagen

»Ilford Spezial Rapid Panchromatic«-Platte.

Kurve I: Fluoreszenz des Sodaliths (Expositionszeit der Platte: 38 Min.).

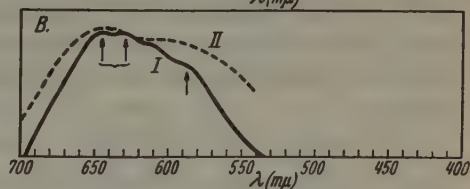
Kurve II: Glühlämpchenlicht.



»Ilford Hypersensitive Panchromatic«-Platte.

Kurve I: Fluoreszenz des Sodaliths (Expositionszeit der Platte: 1,5 Stunden).

Kurve II: Glühlämpchenlicht.



»Ilford Special Rapid Panchromatic«-Platte.

Fluoreszenz des natürlichen Sodaliths:

Kurven I und II.

Expositionszeit der Platte,

Kurve I: 42 Min., Kurve II: 22 Min.

Fluoreszenz des vorher erhitzten Sodaliths:

Kurven I' und II'.

Expositionszeit der Platte,

Kurve I': 9 Min., Kurve II': 4 Min.

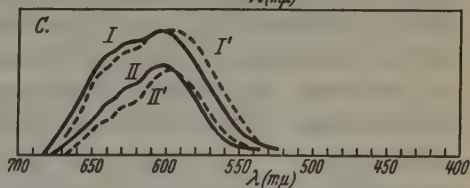


Fig. 5. Schematische Darstellung der photometrischen Kurven der Fluoreszenzspektren des natürlichen und des vorher erhitzten Sodaliths aus Jiohachidō.

$570\text{ m}\mu$  und  $680\text{ m}\mu$  je als die kurzwelligen und langwelligen Enden der spektralen Banden angesehen werden.

Im Anschluß an die Beobachtungen mittels »Ilford Special Rapid Panchromatic«-Platten zeigt Fig. 5B die Versuchsergebnisse bei Verwendung von »Ilford Hypersensitive Panchromatic«-Platten. In Kurve II ist die eigene Farbenempfindlichkeit dieser photographischen Platte wiedergegeben. Weil sie ihre maximale Empfindlichkeit bei etwa  $630\text{ m}\mu$ , in noch längerem Wellenlängenbereich als im Falle der »Ilford Special Rapid Panchromatic«-Platte, zeigte, wurde die Schwärzung beider

Kurven für  $630\text{ m}\mu$  einander gleich gemacht. Auch in diesem Falle vermindert der kurzwellige Teil der Fluoreszenzbande seine Schwärzung um die Hälfte der eigenen Empfindlichkeit der photographischen Platte bei etwa  $570\text{ m}\mu$  und der langwellige Teil entsprechend bei etwa  $680\text{ m}\mu$ . Die Schwärzungsabnahme bei  $618\text{ m}\mu$  und  $638\text{ m}\mu$  läßt sich auf Verminderung der eigenen Empfindlichkeit dieser photographischen Platte zurückführen. Eine Vertiefung der Schwärzungskurve in der Gegend von  $597\text{ m}\mu$  zeigt aber, daß sich die Intensität der spektralen Banden wirklich im Gebiet dieser Wellenlängen vermindert. Deshalb besteht das Fluoreszenzspektrum des Sodaliths aus breiten, verwaschenen Banden mit Maxima bei  $643\text{--}633\text{ m}\mu$  und  $588\text{ m}\mu$ . Ferner wurde das Fluoreszenzverhalten des Sodaliths im ultravioletten Lichte untersucht nach kurzer Erhitzung auf  $400^\circ\text{C}$  und Abkühlen auf Zimmertemperatur. Die so vorbehandelte Probe ändert den Fluoreszenzfarbton, zeigt gelblichere Fluoreszenz als die natürliche, und die Fluoreszenz vergrößert sich auch in ihrer Intensität. Die Kurven I und II in Fig. 5C zeigen die Fluoreszenzspektren des natürlichen, unbehandelten Sodaliths, während Kurven I' und II' die der vorbehandelten Probe zeigen. Daraus erkennt man, daß durch solche Erhitzung die Fluoreszenzintensität im langwelligen Bereich des Spektrums abnimmt, dagegen im kurzwelligen Bereich zunimmt.

Änderung der Absorption, begleitet von einer Verfärbung durch Licht. Aus einem Sodalithstück wurde eine  $2\text{ mm}$  dicke Platte geschnitten und deren hellrote Farbe durch Erhitzung zerstört. Als Lichtquelle diente hierzu eine Wolfram-Punkt-Lampe. Vor und nach der Belichtung mit Quarzquecksilberbogenlicht wurde das durch diese plattenförmige Probe hindurchtretende Licht mittels eines Glasspektrographen, der von unserer Fabrik hergestellt worden war, photographisch festgehalten. Es wurde die Änderung der Lichtabsorption durch die so erregte Verfärbung bei Berücksichtigung der Plattenempfindlichkeit für verschiedene Wellenlängen geprüft und das Zustandekommen einer neuen Absorption, die sich von  $450\text{ m}\mu$  bis  $600\text{ m}\mu$  erstreckt, ermittelt.

Spektrum der Kathodenlumineszenz. Fig. 6 zeigt das Emissionsspektrum dieses Sodaliths bei Erregung mit Kathodenstrahlen, wobei ein kleiner Glasprismenspektrograph von Fuess und »Ilford Hypersensitive Panchromatic«-Platten verwendet wurden. Wie Fig. 7 schematisch darstellt, besteht die Kathodenlumineszenz hauptsächlich aus zwei breiten Banden. Die sich von  $672\text{ m}\mu$  bis  $574\text{ m}\mu$  erstreckende Emission zeigt ein Maximum bei etwa  $635\text{ m}\mu$ . Dieselbe Bande war auch schon in der Fluoreszenz bei Belichtung mit ultraviolettem Lichte zu beobachten.



Eine violette Bande von 484  $m\mu$  bis 378  $m\mu$  mit einer starken Aufhellung bei etwa 423  $m\mu$  ist jedoch in keinem Fall bei der durch ultraviolette Licht hervorgebrachten Fluoreszenz gefunden. Deutliche Linien bei 589  $m\mu$  sind nichts anderes als die *D*-Linien von Natrium und die andere Linie bei etwa 657  $m\mu$  ist vermutlich als *H<sub>α</sub>* anzusehen. Zwei Bandenmaxima, die in der Fluoreszenz bei ultravioletter Erregung beobachtet

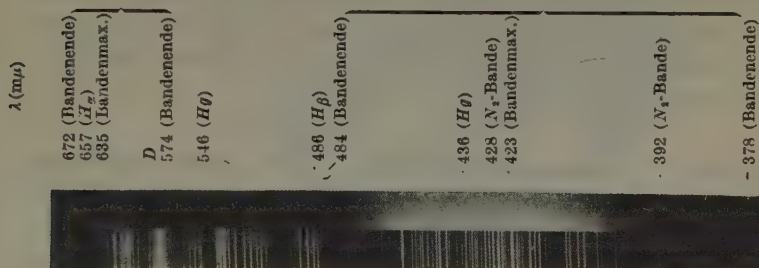


Fig. 6. Kathodolumineszenzspektrum des Sodaliths aus Jiohachidō.

worden waren, entsprechen je dem Maximum bei 635  $m\mu$  sowie den *D*-Linien im Falle der Kathodenlumineszenz.

Einfluß der Wärmebehandlung auf die Verfärbung. Wie schon mehrfach erwähnt, verfärbt sich dieser Sodalith intensiv rot-violett bei Belichtung mit Quecksilberbogenlicht. Es wurde im folgenden

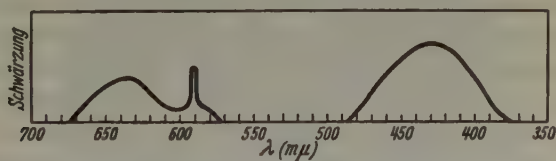


Fig. 7. Schematische Darstellung der photometrischen Kurve vom Kathodenlumineszenzspektrum des Sodaliths aus Jiohachidō.

geprüft, wie eine vorherige Erhitzung auf die Farbvertiefung einwirkt. Die Erhitzung erfolgte im elektrischen Ofen je für eine Stunde, und zur Belichtung bei Zimmertemperatur diente Quecksilberbogenlicht einer Hewitt-Quarz-Quecksilberlampe. Die bei 180° C vorbehandelte Probe besitzt noch die Fähigkeit, sich zu verfärben. Nach Erhitzung auf 230° C verfärbt sie sich nicht mehr, auch nicht durch sehr lange Belichtung.

Durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen läßt sich auch die bei 590° C vorbehandelte Probe verfärben. Aber es ist eine momentane Verfärbung, die im Verlaufe von 3–4 Minuten nach beendeter Röntgenbestrahlung verschwindet. Ebenso steht es mit der Probe, die vorher

auf 250° C erhitzt worden war. Dagegen bekommt die bei 180° C vorbehandelte Probe eine weit stabilere Färbung.

Es ist wohlbekannt, daß die Einwirkung von Kathodenstrahlen nur auf die Oberfläche beschränkt ist. Deswegen ist die Färbung durch Kathodenstrahlen nicht sehr stark, aber beständig. Selbst wenn die Probe eine Wärmebehandlung bei einer so hohen Temperatur erleidet, daß eine Belichtung mit Quecksilberbogenlicht für die Färbung völlig erfolglos bleibt, bewirkt doch die Beschießung mit Kathodenstrahlen noch eine Verfärbung, z. B. bei einer während einer Stunde bei 310° C erhitzten Probe.

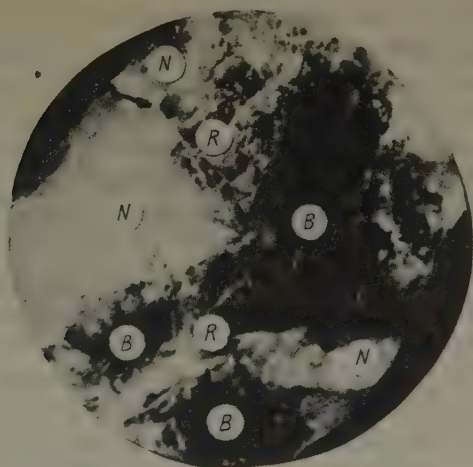
### III.

Vergleich mit dunkelblauem Sodalith. Der dunkelblaue Sodalith aus Fukushinzan (Kogendō)<sup>1)</sup>, der in Nephelinsyenit vorkommt, zeigt keine Fluoreszenz bei Belichtung mit ultravioletttem Lichte. Bombardiert man denselben mit Kathodenstrahlen, so erkennt man einige schwachrosa lumineszierende Fleckchen lokal in der Sodalithstufe verteilt. Als Ganzes luminesciert die Stufe aber nur sehr schwach violett. Darum unterscheidet sich der dunkelblaue Sodalith völlig vom vorstehend beschriebenen hellroten Sodalith aus Jiohachidō in seinen photochemischen Eigenschaften. Dunkelblauer Sodalith scheint nicht im geringsten an der prächtigen orangeroten Fluoreszenz teilzunehmen. Es wurde schon von W. L. Brown<sup>2)</sup> ermittelt, daß hellroter Sodalith aus Dungannon intensiv phosphoresciert, während blauer Sodalith von demselben Orte dies nur schwach tut. Ferner konnte ich mit folgendem Versuche diese Tatsache einwandfrei feststellen: Zuweilen fand ich dunkelblaue Sodalithstücke auch in der Nephelinmasse aus Jiohachidō eingeschlossen und untersuchte ihr Verhalten im ultravioletten Licht<sup>3)</sup>. Fig. 8a zeigt die im Nephelin beieinanderliegenden dunkelblauen und hellroten Sodalithe. In Fig. 8b ist eine Aufnahme in ihrem eigenen Fluorescenzlichte wiedergegeben, wobei die Probe mit (durch Woodsches Glas filtriertem) Quarzquecksilberbogenlicht belichtet und unter Einschalten eines »Riken

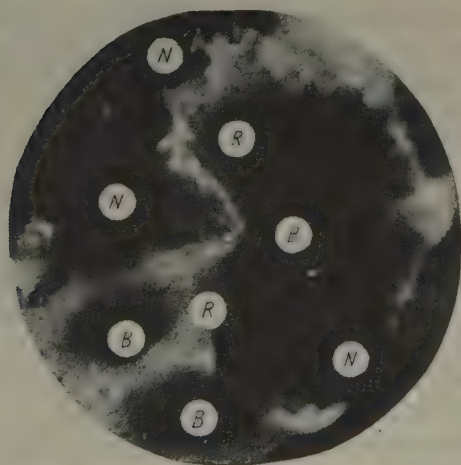
1) Durch Erhitzung bei 360–420° C während einer Stunde verliert der Sodalith aus Fukushinzan seine dunkelblaue Farbe und wird weiß. Bestrahlung mit Röntgenstrahlen bringt ihm seine eigentliche blaue Farbe wieder, während er sich durch Kathodenstrahlen nur schwach rosa verfärbt. Das Wiederauftreten der ihm eigenen blauen Farbe konnte man aber auch bei langer Belichtung mit Quecksilberbogenlicht nicht feststellen.

2) W. L. Brown, Univ. Toronto Stud., Geol. Ser. No. 20 (1925) 5; No. 35 (1933) 21.

3) Herrn K. Sakurai danke ich vielmals für freundliche Überlassung einer der hier untersuchten Proben.



a. Im Tageslicht.  
Vergrößerung 2,5 fach.  
*R* = blaßroter Sodalith, *B* = dunkelblauer  
Sodalith, *N* = Nephelin.



b. Im ultravioletten Licht.  
Vergrößerung 2,5 fach.  
*R* = blaßroter Sodalith, *B* = dunkelblauer  
Sodalith, *N* = Nephelin.

Fig. 8. Verhalten der blaßroten und der dunkelblauen Sodalithe  
aus Jiohachidō bei Beleuchtung mit ultraviolettem Licht.

Ultrazin«-Filters Nr. 2 (um die erregenden ultravioletten Strahlen zurückzuhalten) photographiert wird. Die Vergrößerung ist dabei 2,5fach. Der hellrote Teil des Sodaliths fluoresciert immer deutlich stark, der dunkelblaue Teil nur schwach oder gar nicht, und der Nephelin selber zeigt keine merkliche Fluoreszenz. Selbst an einer solchen Probe, bei der dunkelblauer und hellroter Sodalith sich berühren, bemerkt man demnach keinen Zusammenhang zwischen intensiv orangeroter Fluoreszenz und eigener dunkelblauer Farbe.

Bei Einwirkung von verdünnter Säure (z. B.  $HCl$ ) riecht der hellrote Sodalith schwach, aber wahrnehmbar nach  $H_2S$ . Dagegen fehlt diese Eigenschaft ganz beim dunkelblauen Sodalith aus Fukushima. Die Tatsache, daß im hellroten Sodalith ein Sulfidbestandteil enthalten ist, scheint mir mit dem Mechanismus seiner Verfärbung sowie seiner Fluoreszenz unter Einwirkung des Lichtes in enger Beziehung zu stehen.

Vergleich mit Hackmanit. Das Mineral Hackmanit<sup>1)</sup> ist eine Varietät von Sodalith, die kleine Mengen Sulfid enthält, und kommt nur sehr selten vor. Erst 1891 wurde es von W. Ramsay auf der Kolahalbinsel gefunden. Das Mineral wurde benannt zu Ehren von Hackman, einem der damaligen Reisebegleiter. Hellrotvioletter, rhombendodekaedrischer, optisch isotroper Kristall, Härte etwa 5, spezifisches Gewicht 2,32—2,33, Brechungsexponent für  $Na$ -Licht 1,487, Chlorgehalt 6,44% und Schwefelgehalt 0,39%. In verdünnter  $HCl$  löst er sich auf unter Entwicklung von  $H_2S$ . Dem Lichte ausgesetzt, verblaßt und verschwindet seine hellrotviolette Farbe<sup>2)</sup>.

In Tab. II sind Brechungsexponenten verschiedener Sodalithe angeführt.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, besitzt der Sodalith aus Jiohachidō einen etwas höheren Exponenten als gewöhnlicher Sodalith. Hieraus und aus den bereits erwähnten Tatsachen — Schwefelwasserstoffgeruch bei Einwirkung von Säure, sowie Lichtempfindlichkeit — folgt, daß der hellrote Sodalith aus Jiohachidō höchstwahrscheinlich als eine dem Hackmanit ähnliche Abart angesehen werden darf.

An dieser Stelle sage ich der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaftlichen und Industriellen Forschungen für finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. S. Iimori für sein unermüdliches Interesse und Wohlwollen meinen größten Dank.

Nachtrag. Mitte Januar dieses Jahres hat Herr Dr. H. S. Spence (Ottawa) mir liebenswürdigerweise hellroten Hackmanit aus Dungannon

1) Vgl. Z. Kristallogr. **37** (1903) 284.

2) Vgl. W. L. Brown, Univ. Toronto Stud., Geol. Ser. No. **35** (1933) 21.



Tab. II. Brechungsexponenten von Sodalithen und Hackmanit.

Probe	Fundort	Farbe	Brechungsexponent (Na-Licht)	Forscher
Sodalith	Vesuv	farblos	1,483	K. Feussner <sup>1)</sup>
„	Albano	„	1,483	F. Zambonini <sup>2)</sup>
„	Monte Santo	„	1,483	P. Franco <sup>3)</sup>
„	Ditró	blau	1,483	K. Zimányi <sup>4)</sup>
	Fukushinzan	violettblau	1,483	K. Haraguchi <sup>5)</sup>
eine Abart So- dalith	Jiohachidō	rosa	1,485**	E. Iwase
Hackmanit	Lujáur Urt	rosa	1,487	L. H. Borgström <sup>6)</sup>

\*\*  $1,483 < n_D < 1,486$

(Ontario) gegeben, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank ausspreche. Bei einer einfachen Prüfung mit ultravioletterm Lichte sehe ich, daß diese Probe die beinahe gleichen, merkwürdigen Erscheinungen — Fluorescenz und Verfärbung — wie die hier eingehend untersuchten aus Jiohachidō zeigt.

1) K. Feussner, Z. Kristallogr. **5** (1881) 581.

2) F. Zambonini, Z. Kristallogr. **37** (1903) 372.

3) P. Franco, Z. Kristallogr. **25** (1896) 332.

4) K. Zimányi, Z. Kristallogr. **22** (1894) 328.

5) K. Haraguchi, Die Erdkugel (Chikyu) **10** (1928) 262.

6) L. H. Borgström, Geol. Förening. Stockholm, Förhandl. **23** (1901) 563.

Forschungsanstalt für Physik und Chemie, Hongo, Tokio.

Eingegangen den 3. März 1938.

# Axinit. Das reziproke und das Bravais'sche Gitter.

Von W. F. de Jong, Delft.

**Zusammenfassung.** Das in einem vorigen Aufsatz schematisch angegebene Spektrometer wird näher beschrieben. Aus zwei an Axinit mit diesem Apparat aufgenommenen reziproken Netzebenen wird das reziproke Gitter abgeleitet. — Die V. Goldschmidtsche Aufstellung wird gewählt.

**Das Spektrometer.** Das in einem vorigen Aufsatz (1) skizzierte Spektrometer ist inzwischen konstruiert worden (Fig. 1). Es zeigte sich zweckmäßig, die Achse *A* ausfallen zu lassen und den Filmhalter an seinem Umkreis auf Kugeln zu führen, der Film bleibt beim Drehen in diesem Fall genauer horizontal. Der Kristall *K* ist vertikal verstellbar. Statt das Ganze in einen lichtdichten Kasten einzubauen, wird vor den Film ein doppeltes schwarzes Papier gelegt. Zum richtigen Einstellen des Kristalles wird der Kristall samt Goniometerkopf und dessen Achse in die Achse eines einkreisigen Goniometers gesteckt.

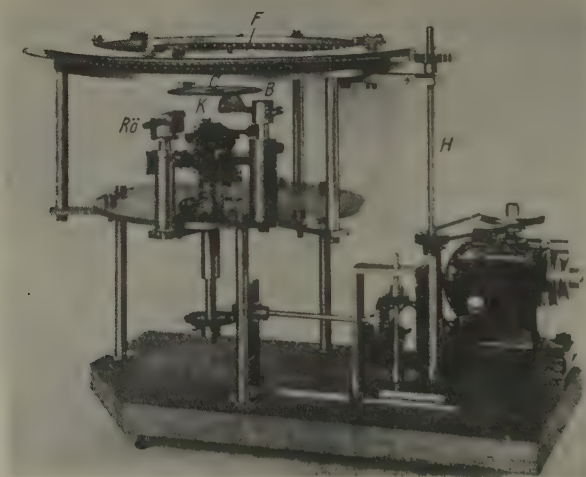


Fig. 1. Spektrometer zum Photographieren von reziproken Netzebenen eines Kristalles. Der Kristall *K* und der Film *F* werden mittels der Zahnräder auf der Achse *H* mit gleicher Geschwindigkeit und im selben Sinne gedreht. Die monochromatischen Röntgenstrahlen *Rö* durchlaufen die Lochblende (Durchmesser 1 mm) und fallen senkrecht zur Drehachse auf den Kristall. Der kreisförmige Spalt zwischen *C* und *B* läßt nur die Reflexe der gewünschten Schichtebene durch. Der Durchmesser des Filmes ist 180 mm, der Abstand *Q* zwischen den Drehachsen des Kristalles und des Filmes 40 mm.

Bezeichnungsweise. Im vorigen Aufsatz wurde für die Vergrößerung  $V$  angegeben:

$$V = \frac{\lambda_0}{\cos \psi} E = \lambda_0 Q.$$

Die Vergrößerung wird gleich 1, wenn von vornherein die reziproken Achsen und der Radius der Konstruktionskugel mit diesem Betrag multipliziert werden. Man photographiert dann also die mit diesen Achsen  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  definierten rez. Netzebenen selbst.

Für diesen Fall gelten die folgenden Beziehungen:

$$a' = \frac{bc \sin \alpha}{I_0} Q \lambda_0 \text{ usw.}, \quad a = \frac{b'c' \sin \lambda}{I'_0} Q \lambda_0 \text{ usw.},$$

wo  $I'_0$  der Inhalt der rez. Zelle ist:

$$I'_0 = a'b'c' \sqrt{1 - \cos^2 \lambda - \cos^2 \mu - \cos^2 \nu + 2 \cos \lambda \cos \mu \cos \nu};$$

$$\cotg \frac{1}{2} \lambda = \frac{1}{\sin(\sigma - \alpha)} \sqrt{\frac{\sin(\sigma - \alpha) \sin(\sigma - \beta) \sin(\sigma - \gamma)}{\sin \sigma}}$$

$$\cotg \frac{1}{2} \alpha = \frac{1}{\sin(\sigma' - \lambda)} \sqrt{\frac{\sin(\sigma' - \lambda) \sin(\sigma' - \mu) \sin(\sigma' - \nu)}{\sin \sigma'}}$$

wo

$$\sigma' = \frac{1}{2} (\lambda + \mu + \nu).$$

Das reziproke Gitter. Mittels des beschriebenen Spektrometers wurden zwei Aufnahmen des Axinit gemacht ( $Cu\alpha$ -Strahlung) und zwar

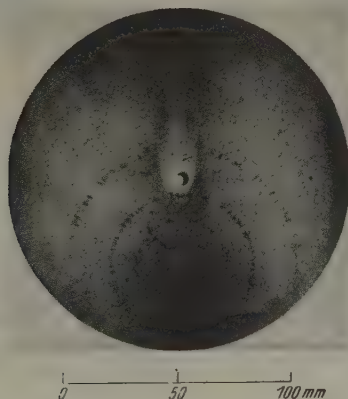


Fig. 2. Kreisaufnahme des Axinit, bei der die Kristallkante zwischen  $M$  und  $b$  die Drehachse ist. Der Abstand Kristall zu Film beträgt 20 mm. Vier Kreise sind zu sehen, jeder enthält die Reflexe einer Schichtlinie. Die Winkel  $\psi$  sind hier  $70^\circ$ ,  $59^\circ$ ,  $46^\circ$  und  $30^\circ$ , der erste Kreis mit  $\psi = 80^\circ$  liegt außerhalb des Filmes

der vierten und fünften rez. Netzebene mit der Kristallkante zwischen  $M$  und  $b(2)$  als vertikaler Drehungsachse. Diese, übrigens willkürlichen, Ebenen wurden aus experimentellen Gründen gewählt, sie sind am bequemsten aufzunehmen (3). Die Abstände  $E_4$  und  $E_5$  vom Kristall zum Film werden mittels der Formel (2) des vorigen Aufsatzes berechnet.  $Q = 40$  mm, die Werte von  $\psi_4$  und  $\psi_5$  folgen aus den Durchmesser der Kreise auf der Kreisaufnahme (4), die mit demselben Apparat hergestellt wird, wobei der Film aber stillsteht (Fig. 2). Es berechnen sich:

$$E_4 = Q \cos 46^\circ = 27,7 \text{ mm}; \quad E_5 = Q \cos 30^\circ = 34,5 \text{ mm}.$$

In Fig. 3 und 4 sind die Aufnahmen abgebildet worden; die Markierungen am Umkreis geben die Lage des Films in bezug auf den Kristall

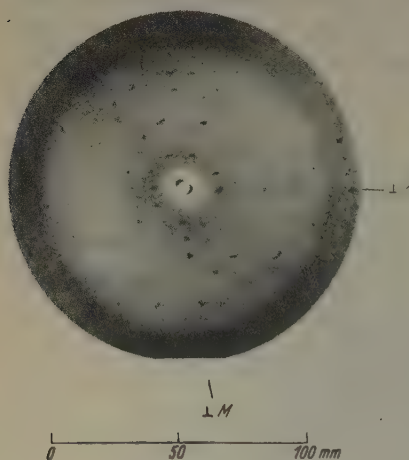


Fig. 3.

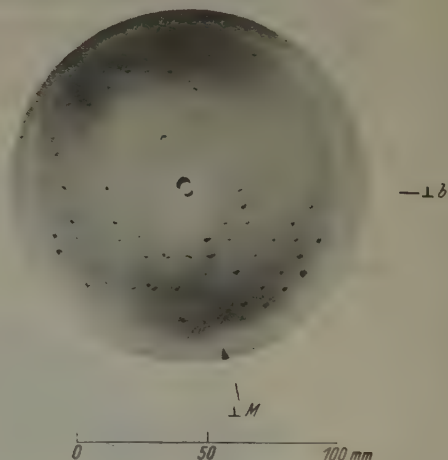


Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Vierte und fünfte rez. Netzebene in bezug auf die Kante  $Mb$ , d. h. Kante  $Mb$  ist Drehungsachse.  $Q = 40$  mm,  $\lambda_0 = 1,539 \text{ \AA}$ . Jeder Netzkpunkt wird während einer Umdrehung zweimal photographiert, bei nicht sehr genauer Einstellung des Kristalles decken die zwei Reflexe sich unvollkommen.

an, die Gerade vom Mittelpunkt zur Markierung steht ungefähr senkrecht auf der Fläche  $M$ .

Stellen wir die Aufnahmen derart übereinander auf, daß die Mittelpunkte der Filme und die Marken vertikal übereinander fallen und daß ihre Entfernung  $E_5 - E_4 = 6,8$  mm beträgt, so stellen die Reflexpunkte auf den Filmen das rez. Gitter des Kristalles dar. Wir können nun bequem die richtigen rez. Achsen wählen, diese sind nämlich diejenigen



Geraden, welche einen beliebigen Gitterpunkt mit den drei nächsten Punkten verbinden.

Es zeigt sich, daß diese Achsen für Axinit die Richtungen  $\perp M$ ,  $\perp b$  und  $\perp c$  sind (Fig. 5). Die Winkel zwischen diesen Richtungen sind nach Dana genau:

$$\perp M - \perp c = 89^\circ 55\frac{1}{2}' ; \quad \perp M - \perp b = 77^\circ 16' ; \quad \perp b - \perp c = 97^\circ 50' 8'.$$

Die Längen der rez. Achsen werden auf den Filmen gemessen:

$$\perp M \sim 6,9 \text{ mm}; \quad \perp b \sim 8,9 \text{ mm}; \quad \perp c \sim 7,0 \text{ mm}.$$

Zur Kontrolle wurde eine Aufnahme einer rez. Netzebene (die dritte) mit der Drehachse  $M-c$  gemacht. Es zeigte sich, daß diese

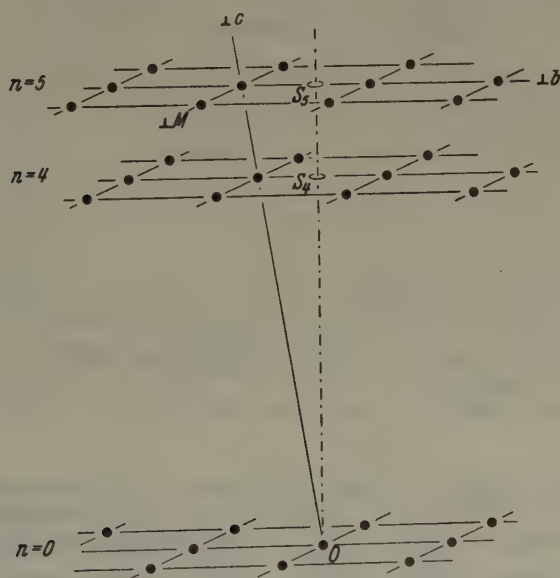


Fig. 5. Die vierte ( $n = 4$ ) und fünfte ( $n = 5$ ) rez. Netzebene sind in der im Text beschriebenen Lage übereinander gelegt und stellen das rez. Gitter dar. Die drei Richtungen  $\perp M$ ,  $\perp b$  und  $\perp c$  sind die richtigen rez. Achsen. Deutlichkeitshalber ist die nullte rez. Ebene eingezeichnet worden, nötigenfalls kann man diese Netzebene photographieren (5).

Aufnahme geometrisch pseudotetragonal ist, die rez. Achsen  $\perp M$  und  $\perp c$  sind tatsächlich ungefähr gleich lang, nämlich  $\sim 6,9$  mm, bzw.  $\sim 7,0$  mm und der Winkel zwischen diesen Achsen ist  $\perp M - \perp c = 89^\circ 55\frac{1}{2}'$ .

Der pseudotetragonale Charakter äußert sich aber nicht in der Intensitätenverteilung. Dies ist auch nicht verwunderlich, denn würde

der Kristallbau pseudotetragonal sein, so würde dies sich nicht oder nur wenig auf unseren Filmen zeigen, weil die Intensitäten von dem sehr launischen Habitus des Kristalles stark beeinflußt werden.

Das Bravais'sche Gitter. Aus den Richtungen und Längen der rez. Achsen folgt, daß die kristallographischen Achsen die Kristallkanten zwischen  $M-c$ ,  $M-b$  und  $b-c$  sind; die Winkel sind:

$$Mc - Mb = 81^\circ 57'; \quad Mb - bc = 94^\circ 52'; \quad bc - Mc = 102^\circ 53'.$$

Die Längen berechnen sich zu  $\sim 9,1 \text{ \AA}$ ;  $\sim 7,1 \text{ \AA}$  und  $\sim 8,9 \text{ \AA}$ .

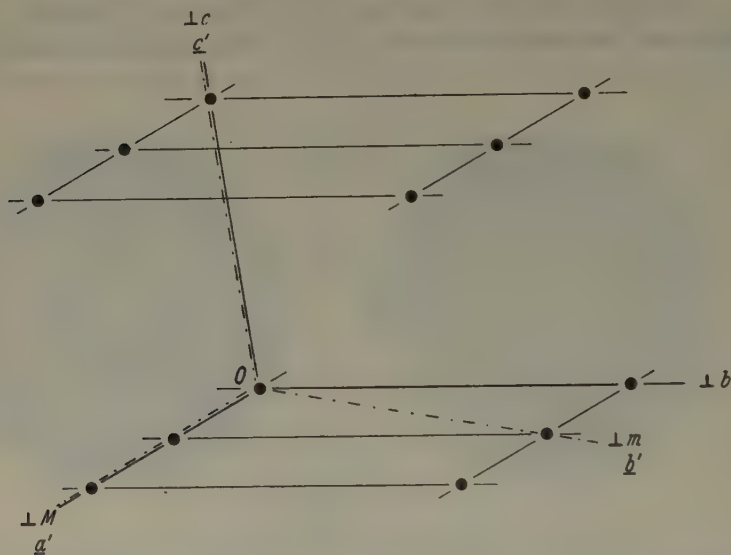


Fig. 6. Die rez. Achsen  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  nach Goßner und Reichel verglichen mit den unreciprokalen ( $\perp M$ ,  $\perp b$  und  $\perp c$ ). Die Zellen sind gleich groß.

Benützen wir die genaueren Werte der Messungen von Goßner und Reichel (6), deren rez. Gitter gegen das unreciprokale in Fig. 6 abgebildet ist, so werden die Abmessungen der absoluten Zelle  $9,16 \text{ \AA}$ ,  $7,14 \text{ \AA}$  und  $8,92 \text{ \AA}$ . Diese Zelle hat einen Inhalt von  $563 \text{ \AA}^3$  und enthält zwei Moleküle. Das berechnete spez. Gewicht ist 3,16 wenn die Zusammensetzung  $\text{HCa}_2\text{MgBa}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$  vorausgesetzt wird (exper. 3,28).

Aufstellung des Kristalles. Die Aufstellung wählen wir derart, daß eine kristallographische Achse vertikal steht, eine zweite in die Sagittalebene fällt und nach vorne geneigt ist, während die dritte Achse nach rechts geneigt ist, daß also die zwei vertikalen Achsenwinkel stumpf sind. Weiterhin sind viele Axinitkristalle tafelig nach  $M$ , diese Fläche

machen wir zum Basispinakoid. Die Form  $x$  wird nun zu  $\{111\}$  und wir haben das Achsenkreuz nach V. Goldschmidt (7) bekommen.

Es wird dann

$$Mc = a; \quad Mb = b; \quad bc = c$$

und

$$\perp b = a'; \quad \perp c = b'; \quad \perp M = c'.$$

In Fig. 7 ist der Kristall mit den häufigsten Formen in dieser Aufstellung gezeichnet worden, die Projektion ist auf die senkrecht zu der

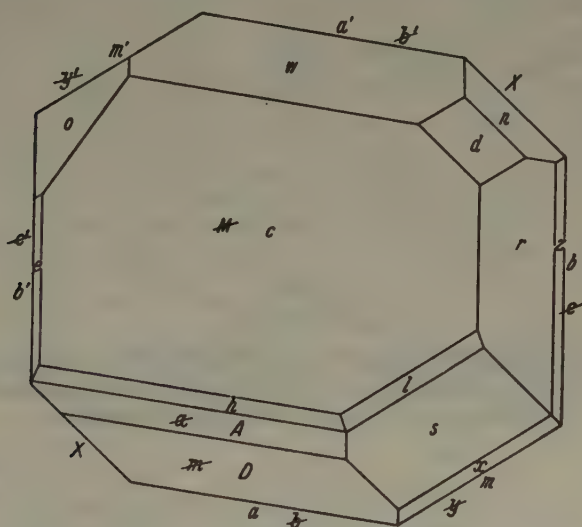


Fig. 7. Axinitkristall nach der Goldschmidtschen — und unsrer — Aufstellung mit den häufigsten Formen:

$a$  (100),  $b$  (010),  $c$  (001),  $m$  (110),  $x$  ( $\bar{1}10$ ),  $r$  (011),  
 $z$  (021),  $e$  (041),  $D$  (101),  $A$  (102),  $h$  (103),  $w$  ( $\bar{1}01$ ),  
 $x$  (111),  $s$  (112),  $l$  (114),  $n$  ( $\bar{1}11$ ),  $d$  ( $\bar{1}12$ ),  $o$  ( $\bar{1}21$ ).

vertikalen Achse liegenden Ebene. Die Bezeichnung der Formen ist nach Dana eingetragen; wo aber in dessen System of Mineralogy den Pinakoiden und der Form  $\{110\}$  systematisch die Buchstaben  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $m$  erteilt werden, haben wir diese benutzt und die von Dana ursprünglich gewählten Buchstaben durchgestrichen.

In Fig. 8 ist die stereographische Projektion auf dieselbe Ebene gezeichnet worden.

In Fig. 9 sind die Reflexe der Aufnahme Fig. 4 nach den neuen Achsen indiziert worden.

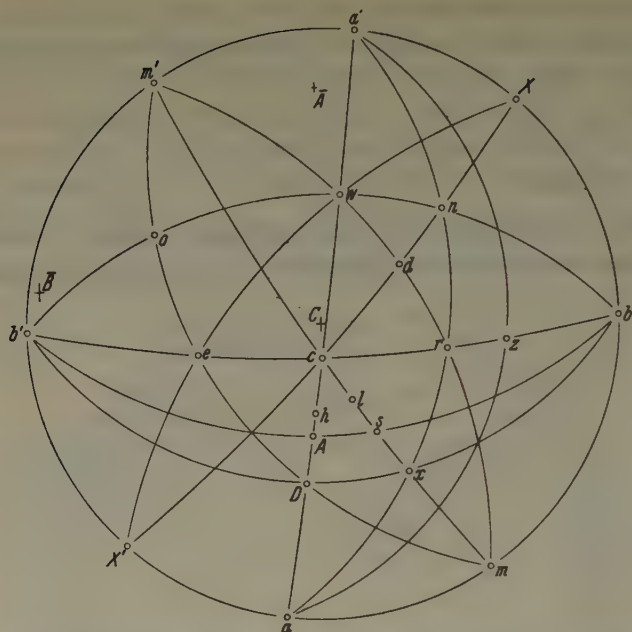


Fig. 8. Stereographische Projektion des Axinit auf die Ebene  $\perp$  c-Achse nach der Goldschmidtschen Aufstellung. Die Austrittspunkte der kristallographischen Achsen sind mit großen Buchstaben angegeben.

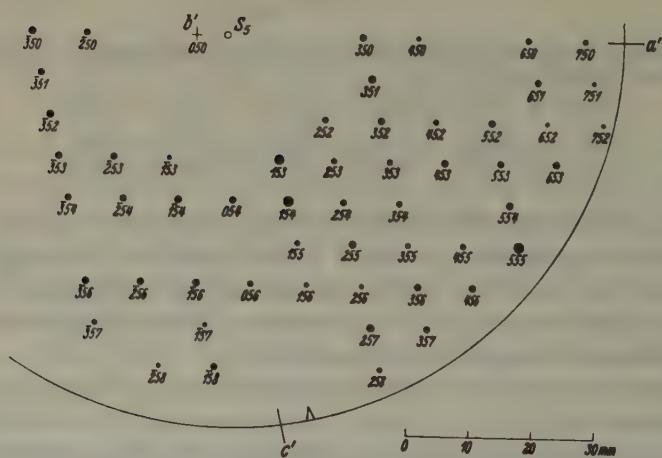


Fig. 9. Die Indizierung der in Fig. 4 abgebildeten Aufnahme nach den neuen Achsen.





Ebene niedergeklappt. Der Abstand zwischen jedem Punkt  $(hkl)$  und dem Nullpunkt des rez. Gitters ist nun ein Maß für  $1/d_{hkl}$  und ebenso für  $\sin \theta_{hkl}$  und  $\sin^2 \theta_{hkl}$ . Eine Werteskala der  $\sin^2 \theta$  ist auf der Achse  $b'$  abgetragen und Kreise mit Radien  $\sin^2 \theta = 0,100$  usw. sind gezogen worden. Auf diese Weise wird leicht eine Übersicht der Lagen aller möglichen Pulverlinien gewonnen.

Das Umklappen der Gitterpunkte wurde folgendermaßen ausgeführt. In  $c'$  ist die senkrechte Projektion des Punktes  $(001)$  gezeichnet und um  $O(000)$  wurde ein Kreis mit Radius gleich der rez. Achsenlänge  $c'$  geschlagen. Die Richtung, in der die Linie  $hk0-hk1-hk2$  usw. in  $(hk0)$  errichtet werden muß, wird nun in der Weise gefunden, daß auf

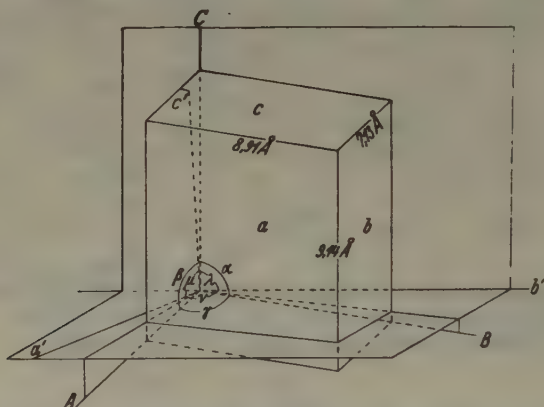


Fig. 11. Die Zelle nach der Goldschmidtschen — und unsrer — Aufstellung, und die rez. Achsenrichtungen.

der Geraden  $(000) - (hk0)$  ein Lot im Punkt  $c'$  errichtet wird und daß der Schnittpunkt dieses Lotes mit dem Kreis bestimmt wird. Die Verbindungslinie dieses Schnittpunktes und des Punktes  $O$  ist die gesuchte Richtung.

Endgültige Werte. Es stellt sich heraus, daß die Pulverlinien zur vollständigen Indizierung des Diagramms allzu zahlreich sind. Nehmen wir an, daß die zwei starken Linien mit  $\sin^2 \theta = 0,0774$  und  $0,0944$  mit  $(200)$  und  $(022)$  richtig indiziert sind, so wird berechnet:

$$\begin{aligned} a &= 7,13 \text{ \AA} & \alpha &= 91^\circ 51' \\ b &= 8,91 \text{ \AA} & \beta &= 102^\circ 52' \\ c &= 9,14 \text{ \AA} & \gamma &= 81^\circ 57' \\ a : b : c &= 0,80 : 1 : 1,03. \end{aligned}$$

Diese Zelle ist in Fig. 11 abgebildet worden. Das Volumen beträgt

560,35 Å<sup>3</sup> und das spez. Gewicht berechnet sich zu 3,17 bei der auf S. 330 vorausgesetzten Zusammensetzung. Die rez. Achsen sind dann:

$a' = 8,91 \text{ mm}$	$11,19 \text{ mm}$	$\perp b$
$b' = 6,96 \text{ mm}$	$8,74 \text{ mm}$	$\perp c$
$c' = 6,89 \text{ mm}$	$8,65 \text{ mm}$	$\perp M$
für <i>Cu</i> $\alpha$ -Strahlung	für <i>Fe</i> $\alpha$ -Strahlung	nach Dana

$$a' : b' : c' = bc \sin \alpha : ac \sin \beta : ab \sin \gamma = 1,28 : 1 : 0,99;$$

$$\lambda = 89^\circ 55'; \quad \mu = 77^\circ 16'; \quad \gamma = 97^\circ 50' 8''.$$

Prof. Ir. J. A. Grutterink danke ich herzlich für seine kräftige Unterstützung der Arbeit und meinem Freund Dr. J. Bouman für seine immer fruchtttragenden Unterhaltungen.

#### Literaturverzeichnis.

1. Z. Kristallogr. 98 (1938) 456.
2. Dana, A System of Mineralogy, 6th ed. 527 (1914).
3. Eine Aufnahme, nämlich der ersten rez. Netzebene, hätte genügt, diese ist aber mit dem beschriebenen Apparat schwer herzustellen. Vgl. aber Physica 5 (1938) 220.
4. Nature 140 (1937) 768.
5. Physica 5 (1938) 188.
6. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1932 228.
7. V. Goldschmidt, Index I 271 (1886).

Laboratorium voor Delfstofkunde der Technischen Hochschule Delft.

Eingegangen den 3. April 1938.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Sul polimorfismo di *MnSe*.

Di A. Baroni in Roma.

Non mi risulta che sia stato a tutt'oggi studiato il polimorfismo del seleniuro di manganese che, in base alle analogie da lui presentate col solfuro, si poteva ritenere abbastanza verosimile. Scarse sono del resto, in confronto a quelle del solfuro, anche le ricerche effettuate sulla sua struttura<sup>1)</sup>.

Io ho ritenuto interessante intraprendere l'esame di preparati ottenuti in condizioni diverse di precipitazione, sia per quanto riguarda la natura del mezzo che le caratteristiche del precipitante, ricorrendo all'impiego dei raggi elettronici che in un precedente lavoro mi hanno permesso di ricavare conclusioni interessanti sul polimorfismo e sulle trasformazioni delle forme polimorfe del solfuro e del seleniuro di nichelio<sup>2)</sup>.

Il metodo dei raggi elettronici presenta per lo studio del polimorfismo notevoli vantaggi rispetto al metodo roentgenografico. Esso permette infatti la formazione e l'esame dei preparati in un tempo brevissimo e rende perciò possibile il riconoscimento di forme instabili a rapida trasformazione che per questa loro caratteristica non possono essere rilevate coi raggi X.

Scartati i metodi di preparazione per sintesi diretta degli elementi<sup>3)</sup> proposti da alcuni autori, ma che male si prestano alla formazione di pellicole di piccolissimo spessore quali sono richieste per l'esame elettronico per trasparenza, la mia attenzione si è fermata sui metodi di precipitazione da soluzioni acquose neutre ed a grado di acidità variabile con idrogeno seleniato e con seleniuro di ammonio. Le esperienze fatte si possono riunire in tre diversi gruppi:

**1. Precipitazione da soluzioni neutre con seleniuro di ammonio.** Facendo agire il seleniuro di ammonio in presenza di acetato di ammonio su soluzioni di acetato, cloruro o solfato di manganese a freddo, si ottengono dei preparati che risultano praticamente amorfi (Fig. 1). Essi tendono, invecchiando, ad assumere una netta struttura cristallina (forma  $\alpha$ ) tipo *NaCl* analoga a quella presentata dall'alabandino. Il calcolo del fotogramma permette di ricavare per il lato della cella elementare il valore  $a = 5,44$  in buon accordo con le misure dei precedenti autori<sup>4)</sup>.

Operando con soluzioni bollenti i preparati risultano subito cristallini ed a struttura identica a quella dei preparati invecchiati.

**2. Precipitazione da soluzioni di acetato di manganese con idrogeno seleniato.** Mantenendo una soluzione di acetato di manganese in una atmosfera di idrogeno seleniato per parecchie ore, si ottiene un pro-

1) V. M. Goldschmidt, G. V. VIII (1927); E. Broch, Z. physik. Chem. 127 (1927) 446.

2) G. R. Levi e A. Baroni, Z. Kristallogr. 92 (1935) 210.

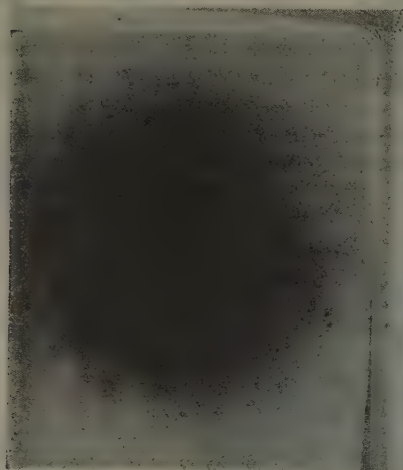
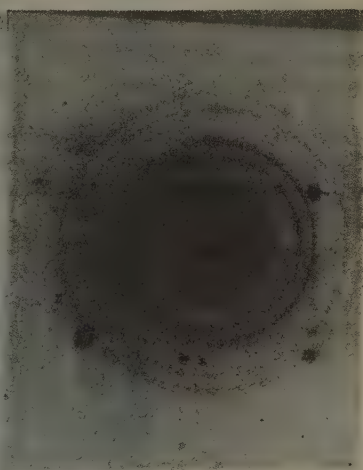
3) Fabre, Ann. Chim. Physique (6) 10 (1887) 105; Wedekind e Veit, Ber. dtsch. chem. Ges. 44 (1911) 2663.

4) Loc. cit.



dotto di colore aranciato che presenta una struttura diversa da quella del precedente (Fig. 2). Esso infatti cristallizza, come risulta dal calcolo del fotogramma (Tabella I) in una forma tipo blenda (forma  $\beta$ ) con cella elementare di lato  $a = 5,82$ .

Questa forma è stabile solo allo stato umido in presenza di idrogeno seleniato; in condizioni diverse è instabile e tende a trasformarsi, però non molto rapidamente nella forma tipo cloruro di sodio.

Fig. 1. *MnSe*  $\lambda = 0,0530$ .Fig. 2. *MnSe*  $\beta$   $\lambda = 0,0435$ .

3. Precipitazione da soluzioni di  $MnCl_2$  o  $MnSO_4$  con idrogeno seleniato. Facendo agire su una soluzione bollente di cloruro o solfato di manganese in presenza di cloruro di ammonio dell'ammoniaca gassosa e dell'idrogeno seleniato si ottiene un prodotto instabilissimo che all'esame coi raggi elettronici dà il fotogramma riportato nella Fig. 3. Questo fotogramma si ordina (forma  $\gamma$ ) per una struttura tipo wurzite con cella elemen-

Tabella I.

 $\lambda = 0,0435$ 

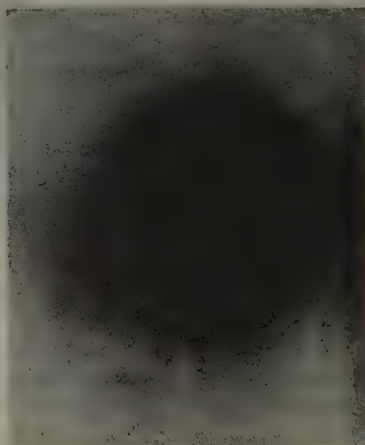
<i>I</i>	$2r$	$r$	$\lg \sin \Theta$	$d$	$h_1 h_2 h_3$	$a$
f	14,90	7,45	11235	3,358	111	5,817
d	17,20	8,60	17475	2,909	200	5,818
f	24,40	12,20	32496	2,059	220	5,822
f	28,66	14,33	39344	1,758	131	5,831
d	34,80	17,40	47578	1,455	400	5,818
m	38,00	19,00	51264	1,336	331	5,824
m	42,94	21,47	56367	1,188	224	5,820
d	45,80	22,90	58940	1,120	151	5,818

tare avente le dimensioni  $a = 4,12$ ;  $c = 6,72$ ;  $c/a = 1,63$ . Il calcolo del fotogramma corrispondente è riportato nella Tabella II.

Tabella II.

						$\lambda = 0,0530$
$I$	$2r$		$\lg \sin \Theta$	$d$	$h_1 h_2 h_3$	$a$
f	19,40	9,70	22657	3,146	101	4,114
ff	32,40	16,20	44559	1,900	103	4,131
md	39,40	19,70	52775	1,572	202	4,112
m	49,90	24,95	62513	1,257	105	4,122
m	56,40	28,20	67454	1,121	302	4,120

Questa modificazione esiste solo a temperature dell'ordine di circa  $100^\circ$  e può essere esaminata coi raggi elettronici solo sottoponendo il preparato ad un brusco raffreddamento. Essa in circa mezz'ora risulta tutta

Fig. 3.  $MnSe \gamma$   $\lambda = 0,0530$ .

trasformata e nel fotogramma si vedono comparire abbastanza nettamente le linee della modificazione tipo  $NaCl$ . Questa deve quindi essere considerata come la sola forma stabile del seleniuro di manganese a temperatura ordinaria almeno nelle condizioni da me sperimentate.

Le tre modificazioni da me trovate per il seleniuro di manganese, a parte le condizioni della loro instabilità, possono essere messe in relazione con le ricerche di H. Schnaase<sup>1)</sup> che recentemente ha dimostrato roentgenograficamente la esistenza di tre modificazioni di solfuro di manganese, una verde e due rosse aventi strutture dello stesso tipo di quelle da me ora trovate per il seleniuro.

1) H. Schnaase, Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 89.

## Zusammenfassung.

Über den Polymorphismus des *MnSe*. Durch Untersuchung mit Elektronenstrahlen werden für *MnSe* drei Strukturtypen nachgewiesen, ähnlich wie sie H. Schnaase (Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 89) für *MnS* gefunden hat. Die verschiedenen Bildungsbedingungen werden festgestellt.

1. *MnSe*  $\alpha$ , durch Alterung des *MnSe*-Niederschlages aus Sulfat-, Chlorid- und Acetat-Lösungen in der Kälte mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$  und in Gegenwart von Ammoniumacetat gewonnen, hat eine *NaCl*-ähnliche Struktur. Kantenlänge  $a = 5,44 \text{ \AA}$ .

2. *MnSe*  $\beta$ , gebildet durch stundenlanges Halten einer Manganacetat-Lösung in  $\text{H}_2\text{Se}$ -Atmosphäre, hat eine *ZnS* (Zinkblendetyp) ähnliche Zelle mit der Kantenlänge  $a = 5,82 \text{ \AA}$ . Diese Form ist nicht beständig und geht in die  $\alpha$ -Form über.

3. *MnSe*  $\gamma$  ist sehr instabil. Es wurde durch Einwirkung von Selenwasserstoff und dampfförmigem Ammoniak auf eine siedende Manganchlorid- oder Sulfat-Lösung gewonnen. Es kristallisiert in einer Wurzelform. Die Dimensionen der Elementarzelle sind  $a = 4,12$ ,  $c = 6,72$ ,  $c/a = 1,63$ .

Ricevuto: 13 maggio 1938.

Die Kristallstruktur von *EuS*.

Von Werner Nowacki in Bern.

Zur Untersuchung gelangte reines *EuS*, über dessen Herstellung G. Beck an anderer Stelle (Z. anorg. allg. Chem.) berichten wird. Es ist ein dunkelviolettbraunes Pulver, welches sich u. d. M. als optisch isotrop (kubisch) erweist. Zur Strukturbestimmung wurden Pulveraufnahmen des reinen Präparates und mit *NaCl* als Eichsubstanz gemischt hergestellt. Die Ausmessung und Auswertung einer solchen Aufnahme ist in Tab. I enthalten.

Als Mittel aus dieser und auch aus einer Aufnahme an *EuS* allein ergibt sich eine Gitterkonstante  $a = 5,957 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Es treten nur ungemischte Indizes auf; die wahrscheinliche Translationsgruppe ist daher flächenzentriert. Die pyknometrisch bestimmte Dichte ist  $5,884 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (Zimmertemperatur, von G. Beck bestimmt), was  $Z = 4,07 \approx 4$  Moleküle in der Elementarzelle ergibt. Die hieraus röntgenographisch errechenbare Dichte wird gleich  $5,746 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Als wahrscheinliche Raumgruppen kommen  $O_h^5\text{--}Fm\bar{3}m$ ,  $O^3\text{--}F432$ ,  $T_d^2\text{--}F\bar{4}3m$ ,  $T_h^3\text{--}Fm^3$  und  $T^2\text{--}F23$  in Frage (solange physikalisch-chemisch gleichwertige Teilchen einen homogenen Gitterkomplex voll besetzen). Es liegt entweder Steinsalz- oder Zinkblende-Typus vor. Die relative Größe der Intensitäten weist eindeutig auf den *NaCl*-Bauplan. Auch die Mikrophotometeraufnahmen (Moll, Typ B) eines *NaCl*- und *EuS*-Filmes bestätigen dies Resultat.

Von L. Pauling (in einer Arbeit von H. N. McCoy) wurde die Isomorphie von *EuSO*<sub>4</sub> mit *BaSO*<sub>4</sub> (Baryt) und *SrSO*<sub>4</sub> angegeben. Mit den (Paulingschen) Ionenradien  $1,35 \text{ \AA}$  für  $\text{Ba}^{+2}$  und  $1,13 \text{ \AA}$  für  $\text{Sr}^{+2}$  erhält L. Pauling für  $\text{Eu}^{+2}$  den Wert  $1,17 \text{ \AA}$  (also näher bei  $\text{Sr}^{+2}$ ). In unserem Falle ergibt sich mit  $1,74 \text{ \AA}$  (nach V. M. Goldschmidt) für  $\text{S}^{-2}$  der Wert

Tabelle I. Film 1938—19—S:  $\text{EuS} + \text{NaCl}$ ,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter (0,01 mm),  
Papierfolie über Film. 19 mA, 30 kV, 480 min.

Kameraradius = 31,83 mm. Markröhrchen 0,33 mm Durchmesser.

Nr.	I rel. gesch.	NaCl, EuS od. beides	2s exp. mm	2s NaCl theor.	hkl NaCl	$\Delta = 2s_{\text{exp.}} - 2s_{\text{theor.}}$ NaCl	2s EuS korr.	$\theta$ EuS	hkl EuS	$\alpha$ EuS	Bem.
1	sss	NaCl, EuS	29,0	30,4	111	−1,0	(30,4)	(13° 41,6')	(111)	(5,629)	= $\beta$ von Nr. 5 = $\beta$ von Nr. 7
2	st	NaCl, EuS	29,4								
3	sss	EuS	31,1								
4	sss	NaCl	33,1								
5	sst	EuS	34,1	35,2 <sub>5</sub>	200	0,8 <sub>5</sub>	33,8	15 11,5	200	5,872	
6	sss	?	35,1								
7	sst	NaCl	36,1								
8	st	EuS	48,6								
9	st	NaCl	51,4	50,5	220	0,8	47,7	21 28,7	220	5,943	
10	m	EuS	57,3								
11	m-s	NaCl, EuS	60,9	59,8	311	1,1	(59,8)	(26 54,6)	(222)	(5,889)	
12	m-s	NaCl	63,7	62,8	222	0,9	69,1 <sub>5</sub>	31 7,0 <sub>5</sub>	400	5,955*	
13	s-m	EuS	70,0								
14	s	NaCl	74,5	73,7	400	0,8	76,2	34 16,8 <sub>5</sub>	331	5,954*	
15	s-m	EuS	77,0								
16	m-st	NaCl, EuS	79,3	81,3	331	−2,0	[78,4]	[35 16,8]	[420]	[5,957*]	
17	m	NaCl	84,7	83,7	420	0,9	87,2	39 14,9	422	5,957*	
18	m-st	EuS	88,2								
19	m	NaCl, EuS	94,5	93,4	422	1,1	(93,4)	(42 2,4 <sub>5</sub> )	(511, 333)	5,970	
20	ss	EuS	105,2	104,1	46 51,0	440	5,965				
21	s (b)	EuS	111,5								
22	m-s (b)	NaCl, EuS	113,6								
23	m-s	NaCl, EuS	122,3	122,3	600, 422	0,0 <sub>5</sub>	(112,6)	(50 39,9)	(600, 442)	(5,968)	
24	s	NaCl, EuS	122,8				(122,3)	(55 1,8)	(620)	(5,933)	$\alpha_1$
25	sss (b)	EuS	129,2				128,9	57 59,7 <sub>5</sub>	533	5,949	
26	s-m	EuS	131,5								
27	s	EuS	131,8				131,4 <sub>5</sub>	59 9,1	5,954	$\alpha_2$	
28	sss (b)	NaCl	133,4	132,9 <sub>5</sub>	620	0,4 <sub>5</sub>	141,3	63 35,4	444	5,965	
29	sss (b)	EuS	141,7								
30	sss (b)	NaCl	146,0								
31	m	EuS	149,6	147,8	533	1,8	149,3	67 10,3	711, 551	5,956*	$\alpha_1$
32	s	EuS	150,3				150,0	67 29,7		5,957	$\alpha_2$
33	m	EuS	152,6				152,3	68 31,3	640	5,957*	$\alpha_1$
34	s	EuS	153,4							153,0	68 51,8
35	st	EuS	166,6	166,2	74 47,7	642	5,961*	$\alpha_1$			
36	m	EuS	167,8				167,4 <sub>5</sub>	75 21,1	5,960*	$\alpha_2$	

1. Der Absorption und des kleinen  $\theta$ -Wertes wegen erscheint die erste Linie als „Dublett“: Nr. 1 und 2.

2. Linie Nr. 6 rührt wohl von einer Verunreinigung her (auf einer nur halb so lange exponierten Aufnahme von EuS allein ist sie nicht vorhanden).



3. Werte für *EuS*, deren Linien mit *NaCl*-Linien zusammenfallen, sind in runde Klammern gefaßt.

4. Die *EuS*-Linie Nr. 16 wurde mit dem Wert  $\lambda = 0,9$  korrigiert.

5. Die zur Berechnung der Gitterkonstanten scharfen und geeignetsten Linien wurden mit einem \* versehen. Der erhaltene Mittelwert beträgt  $a = 5,957 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

6. sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = außerordentlich schwach.

1,24  $\text{\AA}$  als Ionenradius des  $\text{Eu}^{+2}$  (bzw. 1,14  $\text{\AA}$  mit 1,84  $\text{\AA}$  für  $S^{-2}$  nach L. Pauling) gegenüber 1,27  $\text{\AA}$  bei  $\text{Sr}^{+2}$  und 1,43  $\text{\AA}$  bei  $\text{Ba}^{+2}$ , entsprechend den Gitterkonstanten 6,34  $\text{\AA}$  (*BaS*) und 6,01  $\text{\AA}$  (*SrS*) der mit *EuS* (5,96  $\text{\AA}$ ) isomorphen Verbindungen. Die Werte der Atomvolumina von *Ba*, *Sr* und *Eu* lauten (zum Vergleich) 38,0, 33,7 und 29,0 (Lit. 2).

Herrn Prof. H. Huttenlocher danke ich recht herzlich für die Möglichkeit des Ausbaues des Röntgenlaboratoriums; den Herren Prof. V. Kohl-schütter und W. Feitknecht für die Erlaubnis zur Benutzung des Mikro-photometers und Herrn Dr. G. Beck für die Herstellung des *EuS*-Präparates, sowie für viele anregende Diskussionen.

#### Literatur.

1. G. P. Baxter and F. D. Tuemmler, A revision of the atomic weight of europium. The analysis of europous chloride. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 602.
2. W. Klemm und H. Bommer, Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden. Z. anorg. allg. Chem. 281 (1937) 138.
3. H. N. McCoy, An improved method of purifying europium. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1131.

Bern (Schweiz), den 10. Mai 1938.

Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen den 12. Mai 1938.

### Eine Präzisions-Pulverkamera für Aufnahmen bei hohen Temperaturen und ein Meßgerät für Röntgendiagramme.

(Nachtrag zu Z. Kristallogr. 98 (1938) 259.)

Nach Erscheinen der Arbeit macht mich Herr Dr. H. Seemann auf die Konstruktion einer Pulverkamera für hohe Temperaturen aufmerksam, die in der 38. Mitteilung aus dem Seemann-Laboratium in Freiburg Br. erschienen ist.

F. Schoßberger.

## Strukturbericht: 14. Titelsammlung.

(16. März 1938 bis 15. Mai 1938.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von

W. F. Aljawdin (Leningrad), J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid),  
C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),  
G. R. Levi (Pavia) und L. S. Rammsdell (Ann Arbor).

### I. Allgemeiner Teil.

☐ bedeutet Ausgabe in Buchform.

#### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

T. N. Agafonova, Quantitative mineralogical X-ray analysis. C. R. Acad. Sci. URSS. **16** (1937) 367—369 (in English) [zit. nach CA. **32** (1938) 2053<sup>4</sup>].

☐ Annual Reports on the Progress of Chemistry **34** (1937). 8 vo. 13/-net. The Chem. Soc., Burlington House, London W 1. — Crystallography by E. G. Cox, N. F. Mott, and J. T. Randall.

F. C. Blake, The effect of lattice enlargement upon our ideas of order versus disorder in crystals, including mix-crystals. Physic. Rev. [2] **58** (1938) 333. — *Vortragereferat.*

J. H. de Boer, II. Lichtabsorptie door geadsorbeerde atomen en moleculen.

III. Photoelectrische geleiding, halfgeleiders [Interpretatie van moleculaire verschijnselen door middel van potentiaal-krommen]. Ned. Tijdschr. Natuurk. **4** (1937) 276—283, 284—290.

A. Brammall, The layer-lattice in relation to mineral chemistry: a review. Sci. Progress **31** (1937) 644—653, 3 Fig. — *Überblick.*

☐ H. Brasseur, Les applications non médicales des rayons X. Liège: G. Thone. 1938. 160 p. 16° [zit. nach CZ. **109** (1938) I, 3306].

E. Broda, Die Festigkeitseigenschaften der Metalle und der Hochpolymeren. Metallwirtschaft **17** (1938) 60—64, 3 Fig. — *Überblick.*

☐ G. Bruni e G. R. Levi, Chimica generale ed inorganica. 4th ed Milan: Libreria ed. politecnica di C. Tamburini. 596 pp. L. 60 [zit. nach CA. **32** (1938) 2420<sup>4</sup>].

☐ C. H. D. Clark, The fine structure of matter. The bearing of recent work on crystal structure, polarization and line spectra. Being vol. 2 of: A comprehensive treatise of atomic and molecular structure Part. II: Molecular polarization. Demy 8 vo. Pp. xxxvi + 217—458 + xxxvii — lxxii. (London: Chapman and Hall, Ltd., 1938) 15 s. net.

☐ C. H. D. Clark, The fine structure of matter. The bearing of recent work on crystal structure, polarization and line spectra. Being vol. 2 of: A comprehensive treatise of atomic and molecular structure Part III. The quantum theory and line spectra. With 124 fig. 9×5½. Pp. 459 bis 644 + lxxii. (London: Chapman and Hall, Ltd., 1938). 15 s. net.

E. G. Cox, and W. Wardlaw, Coordination compounds. Sci. Progress **32** (1938) 463—478. — *Überblick.*

☐ B. Ja. Diness, Vorlesungen über die

die Strukturanalyse. Charkow; Goss. nautsch.-techn. isd. 1937 (252 S.) 3.25 Rbl. [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 1737].

□ W. W. Doliwo-Dobrowolski, Lehrbuch der Kristallographie. Leningrad-Moskau: Onti 1937. 347 S. 7 Rbl. (russ.) [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3009].

V. M. Douganov, Sur les formules chimiques structurelles des composés ionocristallins. J. allg. Chem. Bd. 7, p. 2696–2703 [russ.; dtsh. Zus.].

□ A. E. Fersman, Geochemistry. Vol. 3 Leningrad, 1937, 503 pp., 78 figs. (russ.), Price 15 rub.

J. Frenkel and T. Kontorowa, On the theory of plastic deformation and twinning. Physik. Z. Sowjetunion 18 (1938) 1–10, 3 Fig. — *Theor. Abh.*

L. H. Germer and K. H. Storks, Arrangement of molecules in unimolecular and multimolecular layers. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 322–323. — *Vortragsreferat.*

□ C. Gottfried, Strukturbericht Bd. IV 1936, Heft 3 (Schlußlieferung) [Z. Kristallogr. (A), Ergänzungsband 4]. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig, 1938.

H. G. Grimm, A. Peters und H. Wolff, Über neuartige Mischkristalle. Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938) 57–77, 10 Fig. — *Pulveraufnahme von Ba(S, Fe)O<sub>4</sub> und Ba(S, Mn)O<sub>4</sub>.*

R. W. Gurney and N. F. Mott, Conduction in polar crystals. III. On the solour centres in alkali-halide crystals. Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 506–511, 1 Fig.

L. v. Hamos, X-ray image method of chemical analysis. Amer. Min. 23 (1938) 215–225, 9 Fig. — *Überblick.*

□ H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie. Leipzig u. Wien, F. Deuticke, 1937, 350 S., Preis geb. RM. 22.—.

P. A. Herrlin, Mathematical treatment of structure analyses according to the Debye Scherrer method. Acta Univ.

Lund, Med. mat. nat. Äm. [2] 32, Nr. 3, 16 p., 1936.

P. A. Herrlin, Mathematical treatment of structure analyses according to the Debye Scherrer method. I. The cubic system. Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund Föreläsningar Bd. 5, Nr. 11, 1936, 1–14, und Meddel. från Lunds Geol.-Mineral. Inst. Nr. 59 (1935) 1–14. — *Theor. Abh.*

K. Hess, H. Kiessig und W. Philippoff, Über Röntgenbild, Doppelbrechung und Viskosität bei strömenden Solen. Naturwiss. 26 (1938) 184–186, 10 Fig. — *Faserdiagramme.*

G. Hettner, Zur Theorie der „Rotationsumwandlung“. Ann. Physik [5] 32 (1938) 141–147, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

K. S. Krishnan and A. Mookherji, Investigations on magne-crystallic action. V. Paramagnetic salts of the rare earth and the iron groups. Phil. Trans. Roy. Soc. London [A] 237 (1938) 135–159.

R. Landshoff, A theory of the X-ray absorption edges and their fine structure in ionic compounds. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 332. — *Vortragsreferat.*

I. M. Lifschitz, On the theory of scattering of X-rays by crystals of variable structure. Physik. Z. Sowjetunion 12 (1937) 623–643. — *Theor. Abh.*

K. Lonsdale, Magnetic anisotropy of crystals. Sci. Progress 32 (1938) 677–693, 1 Fig. — *Überblick.*

□ Magnetism, A review of recent improvements in magnetic materials and of advances in the theory of magnetism. 6 Abh. Pp. vii + 102. 4 s. 6 d. net. The Institute of Physics, 1 Lowther Gardens, Exhibition Road, London, S. W. 7. 1938.

Metodi di esame della struttura e dello stato dei corpi. Ind. Meccan. 19 (1937) 860–868 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 241].

N. F. Mott, The conduction of electricity in polar crystals. Sci. Progress 32 (1938) 648–659, 6 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

N. F. Mott, Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals. *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 500–506, 3 Fig.

N. F. Mott and M. J. Littleton, Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts. *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 485–499, 3 Fig.

A. W. Nemilowa, Kristallographische Literatur aus den Jahren 1927–1936. *Mém. Soc. russe Minér.* [2] **66** (1937) 220 bis 243 [russ.; zit. nach CZ. **109** (1938) I, 1748].

□ R. Perrin et M. Roubault, Les réactions à l'état solide et la géologie. Alger: Impr. «La Typo-Litho». 72 pp. [zit. nach CA. **32** (1938) 2468<sup>7</sup>].

M. Polanyi, Die Verformung der festen Körper. *Angew. Chem.* **51** (1938) 132–133. — *Vortragsreferat.*

I. Pomerantschuk, On the scattering of slow neutrons in a crystal lattice. *Physik. Z. Sowjetunion* **18** (1938) 63–83. — *Theor. Abh.*

□ Reports on Progress in Physics, vol. IV (1937). 389 pp. The Physical Soc., 1 Lowther Gardens, Exhibition Road, London SW 7. \$ 5.00. 1938.

G. Rocchi, Tecnica delle applicazioni dei raggi X per la spettrografia di alta frequenza, metallografia, X pinacografia. S. A. Istit. Radiol. Bologna, 44 p. 2 Fig. — *Überblick.*

□ A. Scheibe, Piezoelektrizität des Quarzes. XII, 233 S., 175 Abb., Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1938. Preis geb. RM. 24.—.

□ R. Seeliger, Angewandte Atomphysik. 175 Abb., IX, 461 S., 1938, J. Springer, Berlin. Preis geb. RM. 26.—. — *Kap. über Röntgenstrahlen.*

H. Stintzing, 25 Jahre Röntgenstrahlenbeugung. *Z. techn. Physik* **19** (1938) 104–105, 1 Phot. v. P. Knipping.

H. Tertsch, Zur Frage der Verteilung der Mohsschen Ritzhärte im Mineralreich.

N. Jahrbuch Min. usw. [A] Bd. **73** (1938) 375–388. — *Beziehung zu Ionenradien.*

J.-J. Trillat et R. Fritz, Influence de la structure superficielle d'un métal sur l'étalement et l'orientation des molécules polaires. *J. Chim. physique* **35** (1938) 45–57, 7 Fig.

J. A. Wasastjerna, On the forces acting between atoms and ions and the physical properties of matter in bulk. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* [A] **237** (1938) 105–134, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

A. V. Wendling, Twenty-five years of fine (atomic) structure, one hundred years of photography. *Rev. trimestr. can.* **23** (1937) 419–447 [zit. nach CA. **32** (1938) 2443<sup>1</sup>].

A. H. Witte and S. O. Morgan, Molecular rotation in crystalline disubstituted ethanes. *J. chem. Physics* **5** (1937) 655–665.

E. O. Wollan, A technique for obtaining the integrated intensity from X-ray powder photographs. *Rev. sci. Instrum.* **9** (1938) 79–84, 3 Fig.

□ W. A. Wooster, A text book on crystal physics. 148 text-figures and tables. Cambridge Univ. Press, 1938, 15 s. net.

J. Zernike, De Beilby-laag (Structuur en ontstaan van gepolijste oppervlakken). *Chem. Weekblad* **1938**, No. 2, 15 S.

E. Zintl und W. Morawietz, Orthosalze von Sauerstoffsäuren. *Z. anorg. allg. Chem.* **236** (1938) 372–410, 6 Fig. — *Röntg. Nachweis div. Verbindungen.*

## 2. Quasikristalline Substanzen.

L. T. Brownmiller, The structure of the glassy phase in portland cement clinker. *Amer. J. Sci.* [5] **35** (1938) 241 bis 259, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

R. H. Ewell, The reaction rate theory of viscosity and some of its applications. *J. appl. Physics* **9** (1938) 252–269, 12 Fig. — *Beziehung zur Glasstruktur.*

G. F. Hüttig und E. Strotzer, Die Verfolgung der Alterungsvorgänge inner-



halb glasiger Körper durch magnetische Messungen (Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 109. Mitt.) Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938) 107—120. — *Konstitutions-theorien besprochen.*

B. E. Warren and J. Biscoe, The structure of silica glass by X-ray diffraction studies. J. Amer. ceram. Soc. 21 (1938) 49—54 [zit. nach CA. 32 (1938) 2699<sup>1</sup>].

### 8. Flüssigkeiten.

V. J. Danilow and J. V. Radtschenko, Die Struktur der flüssigen Metalle in der Nähe des Kristallisationspunktes. Physik. Z. Sowjetunion 12 (1937) 742—755, 4 Fig. — *Untersuchungen an Sn, Bi und Pb.*

V. J. Danilow and J. V. Radtschenko, Röntgenstrahlenstreuung in flüssigen metallischen Eutektika. Physik. Z. Sowjetunion 12 (1937) 756—760, 2 Fig. — *Untersuchungen von Bi-Sn, Sn-Pb, Pb-Bi und Sn-Zn.*

G. G. Harvey, Fourier analysis of liquid methyl alcohol. J. chem. Physics 6 (1938) 111—114, 2 Fig. — *Radiale Atomverteilung.*

W. H. Keesom and K. W. Taconis, Debij-Scherrer exposures of liquid helium. Physica 5 (1938) 270—280, 7 Fig.

W. C. Pierce and D. P. MacMillan, X-ray studies on liquids: the inner peak for alcohols and acids. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 779—783, 3 Fig. — *Fourieranalyse.*

F. H. Trimble and N. S. Gingrich, The effect of temperature on the atomic distribution in liquid sodium. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 278—281, 5 Fig. — *Allg. Fourieranalyse.*

### 4. Apparate und Methodik.

R. M. Bozorth and F. E. Haworth, Focusing of an X-ray beam by a rocksalt crystal. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 538 bis 544, 8 Fig.

M. J. Buerger, Surface reflection areas in Weissenberg photographs. Amer. Min. 23 (1938) 166—167. — *Vortragsreferat.*

C. Gamertsfelder and N. S. Gingrich, The use of intensifying screens in X-ray diffraction work. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 332. — *Vortragsreferat.*

W. T. Gibson and G. Rabuteau, Röntgenstrahlen bei der Herstellung von Vakuumröhren. Elektr. Nachrichtenw. 15 (1937) 234—238 [zit. nach RB. 9 (1938) H. 3, 21].

Y. Go, S. Nagata und J. Kakinoki, Über die Intensitätsverteilung der Faserdiagramme. Bull. chem. Soc. Japan 13 (1938) 198—210, 10 Fig.

A. Goetz, Röntgenspektroskopie bei Wasserstoff- und Heliumtemperaturen. Angew. Chem. 51 (1938) 40. — *Vortragsreferat.*

S. G. Gordon, Making structure models. Amer. Min. 23 (1938) 170. — *Vortragsreferat.*

L. v. Hámos, X-ray microanalyser. J. sci. Instrum. 15 (1938) 87—94, 12 Fig.

H. R. Isenburger, X-ray tubes. Electronics 11 (1938) 20—24, 3 Fig. [zit. nach Techn. Zeitschriftenschau 23 (1938) 95].

W. F. de Jong, J. Bouman and J. J. de Lange, X-ray photography of zero-order reciprocal net planes of a crystal. Physica 5 (1938) 188—192, 2 Fig.

E. A. W. Müller, Hohlanodenröhre für die Röntgendurchstrahlung. Z. Ver. dtsch. Ing. 81 (1937) 1175 [zit. nach RB. 9 (1938) H. 3, 19].

H. Tatel and R. Hultgren, Rapid and accurate measurement of line positions on X-ray diffraction films with the aid of a cathode-ray oscillograph. Rev. sci. Instrum. 9 (1938) 47—50, 2 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

A. E. Voitsekhovskii, A substitute for the vacuum picein packing in the Hadding X-ray tube. Zavodskaya Lab. 6 (1937) 1144 [zit. nach CA. 32 (1938) 1187<sup>7</sup>].

## 5. Elektronenbeugung.

S. H. Bauer, The structures of the hydrides of boron. IV.  $B_2NH_7$  and  $B_3N_3H_9$ . The structure of dimethylamine. J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 524–530, 4 Fig. — *Abstände und Winkel*.

S. H. Bauer, The structure of the hydrides of boron. V. Tetraborane  $B_4H_{10}$  and the pentaborane  $B_5H_{11}$ . J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 805–812, 3 Fig.

J. Y. Beach and L. Pauling, The electron diffraction investigation of the structure of gas molecules. J. chem. Physics **6** (1938) 173. — *Vortragreferat*.

L. Brú, Difracción de electrones. An. Soc. Esp. Fis. Quim. **35** (1938) Rev. 107 bis 139, 18 Fig. — *Überblick*.

W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, Electron-optical observation of metal surfaces. III. Crystal growth and allotropic transition in zirconium. Physica **5** (1938) 305–312, 5 Fig. — IV. Appearance of "lines" of high emissivity on nickeliron crystals. ib. 313 bis 319, 2 Fig.

Chr. Finbak, Electron diffraction by gases. Vid. Akad. Avh. I. Mat.-nat. Kl. (Oslo) 1937, No. 13, 17 S., 1 Fig. — *Überblick; Tab. für  $s = 4\pi \sin \frac{\theta}{2} / \lambda$* .

G. I. Finch, The Beilby layer. Sci. Progress **31** (1937) 609–625, 9 Fig. — *Überblick*.

L. H. Gërmer, Elektron diffraction methods of studying organic films. J. appl. Physics **9** (1938) 143–147, 9 Fig. — *Überblick*.

F. Lamla, Zur Theorie der Elektronenbeugung bei Berücksichtigung von mehr als 2 Strahlen und zur Erklärung der Kikuchi-Enveloppen. I. Ann. Physik [5] **32** (1938) 178–189. — *Theor. Abh.*

I. R. Landau, The use of electron diffraction in studying corrosion, part I. Metals Alloys **9** (1938) 73–77, 7 Fig. — *Überblick*.

I. R. Landau, The use of electron diffraction in studying corrosion, part II. Metals Alloys **9** (1938) 100–103, 12 Fig. — *Überblick*.

A. Lichtenfeld und K. Schwarz, Modellversuche zur Theorie der Kikuchilinien. Naturwiss. **24** (1936) 172–173 2 Fig.; 377 und Akad. Anzeiger Nr. 1. (IV) 1936.

Th. Schoon, Elektronenbeugung als Hilfsmittel zur Untersuchung metallischer Oberflächen. Metallwirtschaft **17** (1938) 203–207, 6 Fig. — *Überblick*.

N. A. Šišakov (Shishakow), On the standard substances for exact measurements in electron diffraction method. C. R. Moskau [N. S.] **15** (1937) 461–462 [zit. nach RB. **9** (1938) H. 3, 22].

K. Tanaka and H. Kano, The oxidation of aluminium foils. Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. [A] **21** (1938) 1–3, 8 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* .

J. J. Trillat und A. Hautot, Über das Verhalten eines Bündels monokinetischer Elektronen nach Durchdringung einer absorbierenden Folie. (Antwort auf einen Artikel von F. Kirchner.) Ann. Physik [5] **81** (1938) 583–584. — *Replik*.

J. Wouters, M. de Hemptinne, Interatomic distances of  $FeCl_3$  and  $FeBr_3$ . Nature, London **141** (1938) 412 bis 413. — *Elektronenbeugung*.

T. Yamaguti, An investigation on oxidation of crystal surfaces with electron diffraction method, II. — Copper single crystals. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **20** (1938) 230–241, 8 Fig.

## II. Spezieller Teil.

## 1. Elemente. Legierungen.

Ch. S. Barrett, The application of X-ray diffraction to the study of fatigue

in metals. Trans. Amer. Soc. Metals **25** (1937) 1115–1148 [zit. nach CA. **32** (1938) 1627].

H. A. Bethe, Order and disorder in alloy. J. appl. Physics 9 (1938) 244–254, 6 Fig.

W. Biltz und F. Weibke, Über Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindung mit Gold. (Nach Versuchen von H.-J. Ehrhorn, R. Wedemeyer und F. Weibke.) Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938) 12–23, 1 Fig.

E. Broda, Die Festigkeitseigenschaften der Metalle und der Hochpolymeren. Metallwirtschaft 17 (1938) 60–64, 3 Fig. — *Überblick*.

W. A. Bruce and G. E. M. Jauncey, The experimental verification of the quantum mechanical dispersion theory by reflections and diffuse scattering of X-rays from zinc. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 332. — *Vortragsreferat*.

M. Bruch-Willstätter und H. Spöner, Calculation of transition energies of polymorphous molecular crystals. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 324. — *Vortragsreferat*.

W. G. Burgers and J. J. A. Ploos van Amstel, Electron-optical observation of metal surfaces. III. Crystal growth and allotropic transition in zirconium. Physica 5 (1938) 305–312, 5 Fig. — IV. Appearance of "lines" of high emissivity on nickeliron crystals. ib. 313 bis 319, 2 Fig.

G. L. Clark and M. M. Beckwith, X-ray diffraction studies of distortion in metals. Trans. Am. Soc. Metals 25 (1937) 1207–1224 [zit. nach CA. 32 (1938) 1628<sup>2</sup>].

A. S. Coffinberry and R. Hultgren, The gold-aluminium system. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Techn. Pub. No. 885 (1938) 10 pp. [zit. nach CA. 32 (1938) 1555<sup>3</sup>].

V. J. Danilow and J. V. Radtschenko, Die Struktur der flüssigen Metalle in der Nähe des Kristallisationspunktes. Physik. Z. Sowjetunion 12 (1937) 742–755, 4 Fig. — *Untersuchungen an Sn, Bi und Pb*.

V. J. Danilow and J. V. Radtschenko, Röntgenstrahlenstreuung in flüssigen metallischen Eutektika. Physik. Z. Sowjetunion 12 (1937) 756–760, 2 Fig. — *Untersuchungen von Bi-Sn, Sn-Pb, Pb-Bi und Sn-Zn*.

H. M. Day and C. H. Mathewson, Solid solubility of mercury in silver and in gold. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Techn. Publ. No. 884 (1938) 20 pp. [zit. nach CA. 32 (1938) 1555<sup>1</sup>].

N. Engel, Der Bau der Metalle. Gjuteriet 27 (1937) 219–223 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3306].

J. D. Fast, Zirconium. Foote prints on chemicals, metals, alloys and ores 10 (1937) 1–24, 11 Fig. — *Übersicht und Anwendung in der Röhrentechnik*.

S. J. French, The science of alloy building. Sci. American 94 (1938) 152 bis 155, 18 Fig. — *Überblick*.

R. Fricke und F. R. Meyer, Über den Wärmehalt verschiedener Zerteilungsgrade des Goldes. Z. physik. Chem. [A] 181 (1938) 409–429, 2 Fig.

H. J. Gough, and W. A. Wood, The crystalline structure of steel at fracture. Proc. Roy. Soc. London [A] 165 (1938) 358–371, 23 Fig.

L. Graf, Zur Entstehung des Rekristallisationsschaubildes unter Berücksichtigung des Einflusses der Erhitzungsgeschwindigkeit. Z. Metallkde. 30 (1938) 103–108, 15 Fig.

Z. Herrmann, Die Rolle des Rußes. Monatsh. Chem. [Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl.] 71 (1938) 175–185, 3 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

W. Hofmann und H. Hanemann, Röntgenographische Untersuchung der Rekristallisation von Bleilegierungen. Z. Metallkde. 30 (1938) 47–49, 8 Fig. — *Röntg. Untersuchung nach sehr starker Verformung*.

R. A. Howard, A study of the anisotropy of the atomic vibrations of a Zn-Cu



alloy. *Physic. Rev.* [2] **58** (1938) 324. — *Vortragsreferat.*

R. Hultgren, L. Tarnopol, Factors including stability of superlattices. *Nature*, London **141** (1938) 473–474.

S. Isida, H. Asada, and S. Higashimura, On the influence of chromium upon the oxidizing property of tungsten at high temperatures. *Rep. Aeronaut. Res. Inst., Tokyo Imp. Univ.* **18** (1938) 195–240, 40 Fig. [jap.]. — *Pulveraufnahmen.*

E. R. Jette und A. G. H. Andersen, Röntgenuntersuchung über den Einfluß von Kohlenstoff, Nickel oder Mangan auf einige Eisen-Chrom-Siliciumlegierungen. *Metals Technol.* **4** (1937) Nr. 7, 15 S. [zit. nach *CZ.* **109** (1938) I, 2133].

W. H. Keesom and K. W. Taconis, Debij-Scherrer exposures of liquid helium. *Physica* **5** (1938) 270–280, 7 Fig.

W. H. Keesom and K. W. Taconis, On the structure of solid helium. *Physica* **5** (1938) 461–469, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung bei 1,45° K.*

S. Kiuti, The structure of the nickel-aluminium-magnetsteel. *J. Aeron. Res. Inst., Tokyo Imp. Univ.* **152** (1937) 479 bis 497 [jap.; zit. nach *Jap. J. Physics* **12** (1938) (74)].

A. Kußmann und H. Nitka, Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel-Platin-Legierungen. *Physik. Z.* **89** (1938) 373–375, 5 Fig.

H. Maucher, Beiträge zur Kenntnis der Systeme Kupfer-Germanium, Silber-Germanium. *Forschungsarb. Metallkd. Röntgenmetall.* Nr. 20, 1936, 32 pp. [zit. nach *MA.* **9** (1938) *MA.* 180].

W. Fr. Meyer, Zur Kenntnis des Systems Kobalt-Kohlenstoff. *Metallwirtschaft* **17** (1938) 413–416, 1 Fig. — *Debyeogramme.*

V. Montoro, Studio sulla orientazione preferenziale delle cristalliti in alcuni depositi anormali di rame elettrolitico. *Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis.* [6] **26** (1937–XVI) 409–414,

1 Fig. — *Gitterkonstanten von Silber und Faserperiode* [110].

E. A. W. Müller, The sensitivity of X-ray in detecting defects in aluminium. *Giesserei* **24** (1937) 595–597 [zit. nach *CA.* **32** (1938) 2882<sup>1</sup>].

T. Muto, On the electronic structure of alloys. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **84** (1938) 377–390, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

F. N. Rhines, A. M. Montgomery, A new type of structure in the  $\alpha$ -copper-zinc alloys. *Nature*, London **141** (1938) 413, 1 Fig. — *Röntg. Orientierungsbestimmung.*

G. Rienäcker, G. Weasing und G. Trautmann, Der Einfluß der Atomanordnung der Kupfer-Palladium-Mischkristalle auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren des Ameisensäuredampfzerfalls [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. III.]. *Z. anorg. allg. Chem.* **236** (1938) 252–262.

Th. Schoon, Elektronenbeugung als Hilfsmittel zur Untersuchung metallischer Oberflächen. *Metallwirtschaft* **17** (1938) 203–207, 6 Fig. — *Überblick.*

J. Schramm, Röntgenographische Untersuchung der Phasen und Phasengrenzen in den Systemen des Zinks mit Eisen, Kobalt und Nickel. *Z. Metallkd.* **30** (1938) 122–130, 13 Fig. — *Debyeogramme.*

H. J. Seemann und F. Glander, Atomanordnung und plastische Verformung. *Z. Metallkd.* **30** (1938) 68–70, 5 Fig. — *Untersuchung an  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ,  $\text{CuPd}$  und  $\text{Cu-Au-Pd}$ .*

W. Shockley, Theory of order for the copper gold alloy system. *J. chem. Physics* **6** (1938) 130–144, 14 Fig. — *Theor. Abh.*

R. A. Stephen, Structure of metals. *Nature*, London **141** (1938) 748.

Ph. Theodorides, Röntgenuntersuchung einer neuen Legierung für die Luftfahrt unter mechanischer Beanspruchung. *Aluminium Non-ferrous Rev.* **2**



(1937) 244—242 [zit. nach RB. 9 (1938) H. 3, 29].

F. H. Trimble and N. S. Gingrich, The effect of temperature on the atomic distribution in liquid sodium. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 278—284, 5 Fig. — *Allg. Fourieranalyse.*

□ J. M. Vialle, Les rayons X et la métallurgie. Saint-Étienne: Cercle d'études des métaux. 1938, 76 pp., 20 frs. [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 2251].

K. E. Volk, W. Dannöhl und G. Masing, Die Entmischungsvorgänge in Kobalt-Kupfer-Nickel-Legierungen im festen Zustand. *Z. Metallkd.* 30 (1938) 113—122, 18 Fig. — *Div. Röntgenaufnahmen.*

F. E. Washer, Kristallstrukturen verfestigter Gase. *Proc. Indiana Acad. Sci.* 45 (1936) 222—228.

G. Wassermann, Untersuchungen über die Aushärtungsvorgänge in binären Aluminium-Kupfer-Legierungen. *Z. Metallkd.* 30 (1938) 62—67, 11 Fig.

F. Weibke, Intermetallische Verbindungen. *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 209 bis 224, 263—282, 17 Fig. — *Sammelreferat.*

L. R. v. Wert, Das Innere eines Metalles. *Min. and Metallurgy* 18 (1937) 453 bis 458 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 274].

E. J. Williams, Transformations of atomic arrangement in alloys. *Sci. Progress* 32 (1937) 15—28, 3 Fig.

H. Witte und H.-J. Wallbaum, Thermische und röntgenographische Untersuchung im System Eisen-Titan. *Z. Metallkd.* 30 (1938) 100—102, 5 Fig. — *Gitterkonstanten von  $TiFe_2$  ( $MgZn_2$ -Typ).*

O. E. Zviaginzev, On osmiridium. Osmiridium with a cubic crystalline lattice. *C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N. S.]* 18 (1938) 295—297. — *Gitterkonstanten,*

## 2. Hydride. Boride. Karbide. Sillizide. Nitrade. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

S. H. Bauer, The structures of the hydrides of boron. IV.  $B_4NH_7$  and

$B_3N_3H_6$ . The structure of dimethylamine. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1938) 524—530, 4 Fig. — *Abstände und Winkel.*

S. H. Bauer, The structure of the hydrides of boron. V. Tetraborane  $B_4H_{10}$  and the pentaborane  $B_5H_{11}$ . *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1938) 805—812, 3 Fig.

W. Biltz und M. Heimbrecht, Über die Phosphide des Nickels. *Z. anorg. allg. Chem.* 237 (1938) 132—144, 3 Fig. — *Pulverdiagramme von  $NiP_{3,20}$  (IV),  $NiP_{2,01}$ ,  $NiP_{0,81}$ ,  $NiP_{0,51}$ .*

M. A. Peacock, Goldschmidtine, a new antimonide of silver. *Amer. Min.* 23 (1938) 176—177. — *Vortragsreferat (Gitterkonstanten von  $Ag_3Sb$ ).*

## 3. Oxyde. Hydroxyde.

A. Brammall, The layer-lattice in relation to mineral chemistry: a review. *Sci. Progress* 31 (1937) 641—653, 3 Fig. — *Überblick.*

K. F. Chudoba, Optical properties, density, and structure of zirkon. *The Gemmologist* 7 (1937) No. 76, 4 p., 5 Fig. — *Laue- und Drehaufnahmen.*

S. S. Cole and W. K. Nelson, The system zinc oxide-titanium dioxide. Zinc orthotitanate and solid solutions with titanium dioxide. *J. physic. Chem.* 42 (1938) 245—254, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen von  $Zn_2TiO_4$ ,  $Zn_2TiO_4 \cdot TiO_2$ ,  $TiO_2$  (Anatas) und  $ZnO$ ; Gitterkonstanten von  $Zn_2TiO_4$ .*

Th. Ernst und H. v. Wartenberg, Die Kornregelung in Sinterkorund. *Z. angew. Min.* 1 (1938) 115—124, 9 Fig. — *Rückstrahlaufnahme eines Sinterkorundtiegels.*

S. von Gliszczynski und E. Stoicovici, Über einige Verwachsungen von Quarz auf Basisflächen von Eisenglanz. *Zentralbl. Min. [A]* 1938, 82—89, 5 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

H. G. Grimm, A. Peters und H. Wolff, Über neuartige Mischkristalle. *Z. anorg. allg. Chem.* 236 (1938) 57—77,

40 Fig. — *Pulveraufnahme von Ba(S,Fe)O<sub>4</sub> und Ba(S,Mn)O<sub>4</sub>.*

P. H. Hermans, Zur Stereochemie der Böesekenschen sauren Borsäureverbindungen der Diöle. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 57 (1938) 333–341, 5 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

W. F. de Jong, Nemalith von Lojane. *Extr. Bull. Serv. géol. Royaume Yougoslavie, Beograd*, 6 (1938) 241–242. — *Pulver- und Faserdiagramme; Gitterkonstanten.*

G. G. Joris, J. Verhulst und H. S. Taylor, Röntgenographische Untersuchung von mit Magnesiumoxyd aktivierten Kupferkatalysatoren. *Bull. Soc. chim. Belgique* 46 (1937) 393–408 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 2132].

W. I. Kassatotschkin, Zur Frage der Struktur von anorganischen Superoxyden. *J. physik. Chem.* 9 (1937) 932 bis 934 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 269].

A. Krause und E. Tundak, Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XXXIX. Die Kaltbearbeitung von Eisen (III)-hydroxyden und Eisen (III)-oxyden. *Z. anorg. allg. Chem.* 285 (1938) 295–304. — *Debyeogramme.*

A. Kussmann und H. Nitka, Ferromagnetismus und Struktur von Manganferriten. *Physik. Z.* 89 (1938) 208–212, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Utilisation des hautes températures et des hautes pressions réalisées dans la détonation d'explosifs pour la reproduction artificielle de minéraux: zincite et willémitte. *C. R. Acad. Sci. Paris* 206 (1938) 261. — *Vergleicherröntgenaufnahmen.*

A. Pabst, Crystal structure and density of delafossite. *Amer. Min.* 23 (1938) 175–176. — *Vortragereferat (Vollständige Bestimmung).*

H. S. Ribner und E. O. Wollan, The determination of the characteristic temperature of MgO from X-ray measure-

ments. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 332. — *Vortragereferat.*

□ A. Scheibe, Piezoelektrizität des Quarzes. XII, 233 S., 175 Abb., Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1938. Preis geb. RM. 21.—

K. Tanaka and H. Kano, The oxidation of aluminium foils. *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.* [A] 21 (1938) 1–3, 8 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

B. E. Warren and J. Biscoe, The structure of silica glass by X-ray diffraction studies. *J. Amer. ceram. Soc.* 21 (1938) 49–54 [zit. nach CA. 82 (1938) 2699<sup>1</sup>].

T. Yamaguti, An investigation on oxidation of crystal surfaces with electron diffraction method, II. — Copper single crystals. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] 20 (1938) 230–241, 8 Fig.

T. Yamauchi, Celite. I. The system CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Japan. ceram. Assoc.* 45 (1937) 279–299 [zit. nach CA. 82 (1938) 2312<sup>2</sup>].

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

R. Feo y J. Garrido, Sobre la estructura de los sulfotelururos de bismuto. *Añ. Soc. Esp. Fis. Quim.* 35 (1938) 242 bis 248, 1 Fig. — *Pulverdiagramme von Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S, Bi<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>TeS<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>Te(S, Se) und Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.*

J. Goubeau, H. Kolb und H. G. Krall, Das System Kaliumsulfat-Kaliumsulfid. *Z. anorg. allg. Chem.* 236 (1938) 45–56, 6 Fig. — *Gitterkonstanten von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 3K<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S.*

P. Ramdohr, Über Schapbachit, Matildit und den Silber- und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. *S.-B. Preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl.* 1938, 71–91, 24 Fig. — *Gitterkonstanten.*

#### 5. Halogenide.

M. S. Beletskii, Disintegration of cryolite. *Legkie Metal* 6 (1937) 11–13 [zit. nach CA. 82 (1938) 2448<sup>7</sup>].

V. Caglioti e G. Giacomello, Sulla natura dei legami chimici I° chiolite e composti analoghi. *La Ricerca Sci.* [2] 9 (1938) 193. — *Röntg. Untersuchung an  $Na_3Al_2F_{14}$  und Strukturbestimmung von  $3NaAlF_4 \cdot 2NaF$ .*

G. Menzer, Die Raumgruppe des Kryoliths  $Na_3AlF_6$ . *Naturwiss.* 26 (1938) 236.

St. v. Náray-Szabó und K. Sasvari, Die Struktur des Kryoliths  $Na_3AlF_6$ . *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 27–34, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

H. M. Powell and F. M. Brewer, The structure of germanous iodide. *J. chem. Soc. London* 1938, 197–198. — *Vollständige Bestimmung (C6-Typ).*

J. Wouters, M. de Hemptinne, Interatomic distances of  $FCCL_3$  and  $FCBr_3$ . *Nature, London* 141 (1938) 442–443. — *Elektronenbeugung.*

E. Zintl und W. Haucke, Über Fluoronitrite und Fluoronitrate. Bemerkung zur Arbeit von G. Beck. *Z. anorg. allg. Chem.* 237 (1938) 45–46. — *Replik.*

## 6. Borate.

A. Ferrari et Z. Ciccioli, I borati tallosi e la struttura degli acidi borici. *Gazz. chim. Ital.* 68 (1938) 24–28.

Ssu-Mien Fang, The crystal structure of sodium metaborate  $Na_3(B_3O_6)$ . *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 4–8, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

H. Strunz, Gitterkonstante und Raumgruppe von Rhodizit und Jeremejewit. *Naturwiss.* 26 (1938) 247.

## 7. Karbonate.

C. Lauro, Su alcuni carbonati basici di rame e zinco naturali. *Period. Min.* 9 (1938) 105–136, 5 Fig. — *Gitterkonstanten von Malachit, Paraauricalcit und Rosasit.*

## 8. Nitrate.

## 9. Phosphate.

K. R. Andress und K. Wüst, Über Natriumpolyphosphate. *Z. anorg. allg.*

*Chem.* 237 (1938) 143–154, 7 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

C. O. Björling and A. Westgren, Minerals of the Varuträsk pegmatite. IX. X-ray studies on triphylite, varulite, and their oxidation products. *Geol. Förh. Förh.* 60 (1938) 67–72.

H. H. Franck, Untersuchungen über Kalk-Alkali-Phosphate. II. M. A. Bredig und E. Kanert, Über Calcium-Kalium-Phosphate. *Z. anorg. allg. Chem.* 237 (1938) 49–78, 7 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

H. C. Hodge, M. L. LeFevre, and W. F. Bale, Chemical and X-ray diffraction studies of calcium phosphates. *Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit.* 10 (1938) 456–464, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

R. Klement, Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. II. Blei-Hydroxylapatit. *Z. anorg. allg. Chem.* 237 (1938) 464–474, 1 Fig. — *Gitterkonstanten.*

D. McConnell, A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *Amer. Min.* 23 (1938) 173–174. — *Vortragsreferat.*

## 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

P. Kokkoros, Über die Struktur des Durangit  $NaAlF[AsO_4]$ . *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 38–49, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

## 11. Chromate.

J. J. Miller, The crystal structure of caesium chromate  $Cs_2CrO_4$ . *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 32–37, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

## 12. Molybdate. Wolframate.

A. Maucher, Das Molybdänglanz- und Powellitvorkommen von Hüseyin beyobasi, Kasa Keskin, Vilayet Ankara, Türkei. *Z. angew. Min.* 1 (1938) 103–114, 5 Fig. — *Gitterkonstantenneubestimmung von Powellit.*



## 13. Sulfate. Sulfitte. Thionate.

J. Goubeau, H. Kolb und H. G. Krall, Das System Kaliumsulfat-Kaliumsulfid. Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 45–56, 6 Fig. — *Gitterkonstanten von  $K_2SO_4$ ,  $K_2SO_4 \cdot 3K_2S$ ,  $K_4S$ .*

K. H. Ide, Zur Hydratation und Dehydratation des Magnesiumsulfats und seiner Hydrate. Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938) 305–323, 10 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

N. N. McCoy (with reports of A. S. King, L. Pauling, G. P. Baxter and F. D. Tuemmler), An improved method of purifying europium. J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1131–1134. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $EuSO_4$ ; Isomorphie mit  $BaSO_4$ .*

## 14. Selenate. Tellurate.

## 15. Manganate. Rhenate.

K. Sasvári, Crystal structure of silver permanganate. Math. naturw. Anz. Ungar. Akad. Wiss. **56** (1937) 493–502 [zit. nach CA. **32** (1938) 1997<sup>2</sup>].

K. Sasvári, Die Struktur des Silberpermanganats  $AgMnO_4$ . Z. Kristallogr. [A] **99** (1938) 9–15, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

H. Seifert, Zur Wachstumskinetik regelmäßiger Verwachsungen von  $KClO_3$  und  $KMnO_4$ . II. Z. Kristallogr. [A] **99** (1938) 16–26, 3 Fig. — *Beziehungen zur Struktur.*

## 16. Chlorate.

H. Seifert, Zur Wachstumskinetik regelmäßiger Verwachsungen von  $KClO_3$  und  $KMnO_4$ . II. Z. Kristallogr. [A] **99** (1938) 16–26, 3 Fig. — *Beziehungen zur Struktur.*

## 17. Bromate. Jodate.

## 18. Osmiamate. Platinate.

## 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

D. S. Beliankin and V. P. Ivanova, On the behaviour of montmorillonite at

high temperature. C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N. S.] **18** (1938) 279–282.

W. L. Bragg, Structur und Klassifikation der natürlichen Silikate und Alumosilikate. Angew. Chem. **51** (1938) 433 (Vortragsreferat).

A. Brammall, The layer-lattice in relation to mineral chemistry: a review. Sci. Progress **31** (1937) 644–653, 3 Fig. — *Überblick.*

L. T. Brownmiller, The structure of the glassy phase in portland cement clinker. Amer. J. Sci. [5] **35** (1938) 241 bis 259, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

M. J. Buerger and W. Parrish, The unit cell and space group of tourmaline (an example of the inspective equi-inclination treatment of trigonal crystals). Amer. Min. **23** (1938) 182. — *Vortragsreferat.*

K. F. Chudoba, Optical properties, density, and structure of zirkon. The Gemmologist **7** (1937) No. 76, 4 p., 5 Fig. — *Laue- und Drehaufnahmen.*

J. E. Dorris, C. Frondel, W. C. Güssow, V. M. Lopez, C. S. Lord, W. Parrish, J. A. Shimer, Atomic packing models of some common silicate structures. Amer. Min. **23** (1938) 182. — *Vortragsreferat.*

St. B. Hendricks, Concerning the crystal structure of the clay minerals, dickite and halloysite. Amer. Min. **23** (1938) 170–171. — *Vortragsreferat.*

W. Jander und J. Wuhrer, Hydrothermale Reaktionen. I. Mitt. Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten. Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938) 273–294, 9 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

J. de Lapparent, Les argiles d'El Goléa (Sahara algérien), étude pétrographique. Bull. Serv. Carte Géol. Algérie, 5e sér., pétr. No. 3, 1937. — *Debyeogramme.*

J. de Lapparent, La terre décolorante dite «gumbrine» de Géorgie en URSS. Ann. Office nat. Combustibles liquides



1937, no. 6, 1159—1172, 1 Fig. — *Debyeogramme*.

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Utilisation des hautes températures et des hautes pressions réalisées dans la détonation d'explosifs pour la reproduction artificielle de minéraux: zincite et willémité. C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 261. — *Vergleichsrontgenaufnahmen*.

E. Onorato, Ricerche röntgenografiche sulla leucite. Period. Min. 9 (1938) 85—97, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

Ch. Palache, L. H. Bauer and H. Berman, Yeatmanite, a new mineral, and sarkinite from Franklin, New Jersey Amer. Min. 23 (1938) 176. — *Vortragsreferat* [Achsenverhältnis von  $(Mn, Zn)_{10}Sb_2Si_4O_{28}$ ].

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

## 21. Komplexverbindungen.

J. D. Bernal, The crystal structure of certain bridged palladium compounds. Proc. Roy. Soc. London [A] 165 (1938) 55.

M. Fenoglio, Ricerche sulla brugnatellite. Period. Min. 9 (1938) 1—13, 4 Fig. — *Gitterkonstanten und mögliche Raumgruppen von  $MgCO_3 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 4H_2O$* .

G. Petersen und H. H. Franck, Beiträge zur Kenntnis des Calciumcyanides, insbesondere zur Umwandlung Calciumcyanid  $\rightleftharpoons$  Calciumcyanamid. Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938) 1—37, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

L. S. Ramsdell, The symmetry, unit cell, and composition of hanksite. Amer. Min. 23 (1938) 177. — *Vortragsreferat* [Gitterkonstanten, Raumgruppe von  $9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$ ].

## 22. Organische Verbindungen.

W. T. Astbury, F. O. Bell, X-ray study of thymonuclei acid. Nature, London 141 (1938) 747—748.

E. Broda, Die Festigkeitseigenschaften der Metalle und der Hochpolymeren.

Metallwirtschaft 17 (1938) 60—64, 3 Fig. — *Überblick*.

C. J. B. Clews, X-ray study of isoprene, butadiene and chloroprene at low temperature. Nature, London 141 (1938) 315. — *Netzebenenperioden*.

F. E. Dart and E. Guth, On the thermoelastics and structure of rubber. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 327. — *Vortragsreferat*.

K. Frey, Über den chemischen Aufbau der Kunststoffe. Schweizer Archiv 4 (1938) 76—81, 7 Fig. — *Übersicht über Strukturtypen*.

K. Frey, Über den chemischen Aufbau der Kunststoffe (Schluß). Schweizer Archiv 4 (1938) 89—98, 7 Tab. — *Beziehung zwischen Aufbau und Eigenschaften*.

C. S. Fuller, Mixed linear condensation polymers. Ind. Eng. Chemistry, Ind. Edit. 30 (1938) 472—477, 4 Fig. — *Faserdiagramme*.

G. Giacomello, La struttura degli acidi coleici determinata con l'analisi Patterson. Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis. etc. [6] 27 (1938) 101 bis 108, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

Y. Go, S. Nagata und J. Kakinoki, Über die Intensitätsverteilung der Faserdiagramme. Bull. chem. Soc. Japan 18 (1938) 198—210, 10 Fig.

G. G. Harvey, Fourier analysis of liquid methyl alcohol. J. chem. Physics 6 (1938) 111—114, 2 Fig. — *Radiale Atomverteilung*.

K. Hess, H. Kiessig und W. Philippoff, Über Röntgenbild, Doppelbrechung und Viskosität bei strömenden Solen. Naturwiss. 26 (1938) 184—186, 10 Fig. — *Faserdiagramme*.

C. Holley, X-ray and optical properties of barium-copper-stearate films. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 534—537, 4 Fig.

M. Iguchi und F. Schoßberger, Röntgenographische Untersuchungen an gedehntem Kautschuk. Kautschuk 10

(1936) 193—195, 4 Fig. — *Ungleichmäßiger Intensitätsabfall im amorphen Ring.*

O. Kratky, H. Philipp, K. W. Posnansky, F. Schoßberger, Ein neues Kautschuk-Umwandlungsprodukt. Naturwiss. 26 (1938) 123, 4 Fig.

O. Kratky und F. Schoßberger, Ein Beitrag zur Micellarstruktur der Cellulose. Z. physik. Chem. [B] 39 (1938) 145—154, 4 Fig. — *Aufnahmen und Photometerkurven von Ramiefasern.*

K. Lonsdale, Diamagnetic anisotropy of conjugated compounds. J. chem. Soc. London 1938, 364—368.

H. Mark, Ergebnisse der neueren Strukturforschung auf dem Fasergebiet. Technik-Industrie u. Schweiz. Chem.-Ztg. 21 (1938) 69.

H. Mark, Natural and artificial rubber: the elasticity of long-chain molecules. Nature, London 141 (1938) 670—672, 2 Fig. — *Überblick.*

K. H. Meyer, Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse über die Konstitution, das kristallographische Modell und die Textur der Cellulose. Angew. Chem. 51 (1938) 132 (Vortragsreferat).

I. Nitta und T. Watanabé, X-ray investigation of the cubic modification of pentaerythritol,  $C(CH_2OH)_4$ . Bull. chem. Soc. Japan 13 (1938) 28—35, 4 Fig.

W. C. Pierce und D. P. MacMillan, X-ray studies on liquids: the inner peak for alcohols and acids. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 779—783, 3 Fig. — *Fourieranalyse.*

M. Prasad und A. B. Khan, Space group determination of the crystals of ortho- and parabenztoluides by the X-ray rotating crystal method. J. Indian chem. Soc. 15 (1938) 53—59, 6 Fig.

M. Prasad und R. N. Merchant, Study of the crystals of p-nitroaniline and p-nitrotoluene by the X-ray single crystal rotation method. J. Indian chem. Soc. 15 (1938) 47—52, 6 Fig. — *Raumgruppe und Gitterkonstanten.*

M. Prasad und L. A. de Sousa, X-ray investigation of the crystals of acenaphthene. Current Sci. 6 (1937) 220 bis 221 [zit. nach CA. 32 (1938) 1998\*]. *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

H. Stäger, Über organische Kunststoffe. Schweizer Archiv 4 (1938) 61—76, 10 Fig. — *Überblick.*

A. H. Witte und S. O. Morgan, Molecular rotation in crystalline disubstituted ethanes. J. chem. Physics 5 (1937) 655—665.

### 23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury, The X-ray interpretation of protein structure. Chem. Weekblad, Deel 33, 1936, 778—783, 5 Fig. — *Überblick.*

W. T. Astbury, Protein structure from the view-point of X-ray analysis. C. R. Lab. Carlsberg., sér. chim., vol. 22 (1937), vol. jub. en l'honneur du Prof. S. P. L. Sørensen pour son 70<sup>me</sup> anniv., 45—53, 3 Fig. — *Überblick.*

W. T. Astbury, H. J. Woods und J. B. Speakman, J. L. Stoves, C. S. Whewell, The structure of keratin fibres. J. Textile Inst. 28 (1937) P 394 bis P 398, 7 p.

W. T. Astbury, D. M. Wrinch, Intramolecular folding of proteins by keto-enol interchange. Nature, London 139 (1937) 798—799.

J. D. Bernal, I. Fankuchen und M. Perutz, Crystal structure of the proteins. An X-ray study of chymotrypsin and haemoglobin. Nature, London 141 (1938) 523—524, 2 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

G. L. Clark, Röntgenstrahlenanalyse der Feinstruktur lebenden Materials. Radiology 30 (1938) 180—190 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3249].

D. Crowfoot und I. Fankuchen, Crystal structure of the proteins. Molecular weight of a tobacco seed globulin. Nature, London 141 (1938) 522—523. — *Gitterkonstanten, Translationsgruppe.*

D. Crowfoot and D. Riley, Crystal structures of the proteins. An X-ray study of Palmer's lactoglobulin. *Nature*, London **141** (1938) 521–522. — *Gitterkonstanten*.

R. Klement, Die anorganische Skelettsubstanz. Ihre Zusammensetzung, natürliche und künstliche Bildung. *Naturwiss.* **26** (1938) 145–152, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen der anorganischen Skelettsubstanz*.

O. Kratky, Der Zusammenhang von mechanischen Eigenschaften der Faserstoffe mit ihrem mikellaren Aufbau. *Z. Papier, Pappe, Zellulose und Holzstoff* (Wien) **56** (1938) 2–5, 8 Fig. — *Röntgenogramme einer Ramiefaser und von Bernbergseide*.

T. Kubo, Parallel orientation of crystallite in artificial silk. *The world of artificial silk*. Japan, No. 37, 10, 1936.

F. Lynen, Das Virusproblem. *Angew. Chem.* **51** (1938) 181–185. — *Überblick*.

L. R. Maxwell and St. B. Hendricks, X-rays in agriculture. *J. appl. Physics* **9** (1938) 237–243, 11 Fig. — *Überblick*.

L. Reynolds, H. S. Hayden and K. E. Corrigan, Diffraction studies on human bone. Preliminary report. *Amer. J. Roentgenol.* **39** (1938) 286–287 [zit. nach CA. **32** (1938) 2969\*].

W. M. Stanley, Virus proteins — a new group of macromolecules. *J. phys. Chem.* **42** (1938) 55–70, 5 Fig. — *Überblick*.

W. M. Stanley, Isolation and properties of virus proteins. *Erg. Physiol., biol. Chem., exp. Pharmakol.* (J. Springer) **39** (1937) 294–347, 20 Fig. — *Pulveraufnahme von Tabakvirus*.

W. M. Stanley, The biophysics and biochemistry of viruses. *J. appl. Physics* **9** (1938) 148–155, 2 Fig. — *Überblick*.

S. Tanaka and Z. Muro, X-ray studies of wood texture. *The world of artificial silk*. Japan, No. 39, 1, 1937.

## 24. Technisches. Materialprüfung.

L. T. Brownmiller, The structure of the glassy phase in portland cement clinker. *Amer. J. Sci.* [5] **35** (1938) 241 bis 259, 12 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

G. L. Clark and M. M. Beckwith, X-ray diffraction studies of distortion in metals. *Trans. Am. Soc. Metals* **25** (1937) 1207–1224 [zit. nach CA. **32** (1938) 1628\*].

Th. Ernst und H. v. Wartenberg, Die Kornregelung in Sinterkorund. *Z. angew. Min.* **1** (1938) 115–124, 9 Fig. — *Rückstrahlaufnahme eines Sinterkorundtiegels*.

J. D. Fast, Zirconium. Foote prints on chemicals, metals, alloys and ores. **10** (1937) 1–24, 11 Fig. — *Übersicht und Anwendung in der Röhrentechnik*.

K. Frey, Über den chemischen Aufbau der Kunststoffe. *Schweizer Archiv* **4** (1938) 76–81, 7 Fig. — *Übersicht über Strukturtypen*.

K. Frey, Über den chemischen Aufbau der Kunststoffe (Schluß). *Schweizer Archiv* **4** (1938) 89–98, 7 Tab. — *Beziehung zwischen Aufbau und Eigenschaften*.

A. Gurevich and I. P. Podol'skii, X-ray control of the butt welding of thin metals. *Zavodskaya Lab.* **6** (1937) 1468 bis 1471 [zit. nach CA. **32** (1938) 2497\*].

F. Guyot, Röntgendurchstrahlung von metallischen Gegenständen verschiedener Dicke. *Bull. Soc. Roy. belge Ing. Industriels* **1937**, 865–880 [zit. nach CZ. **109** (1938) I, 1864].

G. Kurdyumov and M. P. Zheldak, X-ray determination of residual stresses. I. Effect of stresses normal to the surface on the deformation measured by X-rays. *Techn. Phys. USSR.* **4** (1937) 515–523 (in German). — II. Determination of the stress tensor. *V. Romberg. ib.* 524–532 (in German). — III. Determination by X-rays of the three principal stresses in the surface layer. G. Kurdyumov,



V. Romberg and M. P. Zheldak, ib. 533—536 (in German) [zit. nach CA. 82 (1938) 2883<sup>a</sup>].

H. Möller und M. Hempel, Wechselbeanspruchung und Kristallzustand. Mitt. K.W.-Institut Eisenforschung Düsseldorf 20 (1938) 33 S., Abh. 341, 16 Fig.

N. Parravano e V. Cagliotti, Ricerche sulle pozzolane. La Ricerca Scientifica 1937, 271. — *Allg. Röntgenuntersuchung*.

St. Sabelström, Rebuilding St. Erik Bridge. Experiences in X-ray examination of the welded steel construction (St. Erikbronsombyggnad. Erfarenheter fraan röntgenundersökning av den svetsade stålöverbbyggnaden). Tek. Tid. 67 (1937) 121—128 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 174].

E. Schiebold, Die Bedeutung der Röntgen-Grob- und -Feinstrukturforschung für die Gießereifachwelt. Techn. wiss. Vorträge d. Intern. Gießereikongresses, 1936; Gießerei Verlag, Düsseldorf.

N. A. Schischakow, Über die kristallinische Struktur von Puzzolanen. Zement 5 (1937) 22—28 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 288].

W. E. Schmid, Röntgenographische Spannungsmessung. Maschinenbau. Der Betrieb 17 (1938) 83—85 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3382].

Th. Schoon, Elektronenbeugung als Hilfsmittel zur Untersuchung metallischer Oberflächen. Metallwirtschaft 17 (1938) 203—207, 6 Fig. — *Überblick*.

H. Stäger, Über organische Kunststoffe. Schweizer Archiv 4 (1938) 64—76, 40 Fig. — *Überblick*.

T. Swinden, and J. H. Chesters, Steelworks refractories. Iron Steel Institute. Symposium on steel-making, may

4th—6th 1938. Adv. copy, Sheffield District, p. 67—86, 39 Fig. — *Röntgenaufnahmen an Magnesitsteinen*.

A. C. Walker, Moisture adsorption in cotton and other fibrous insulating materials. Bell Tel. System, Techn. Publ., Mon. B-1008. 1937. — *Beziehungen zur Cellulosestruktur*.

M. Widemann, Grobstrukturprüfung vor Leichtmetallwerkstücken mittelst Röntgenstrahlen. Metallwirtschaft 17 (1938) 109—115, 16 Fig. — *Zusammenfassung*.

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

J. de Lapparent, Les argiles d'El Goléa (Sahara algérien), étude pétrographique. Bull. Serv. Carte Géol. Algérie, 5<sup>e</sup> sér., pétr. No. 3, 1937. — *Debyeogramme*.

J. de Lapparent, La terre décolorante dite «gumbrine» de Géorgie en URSS. Ann. Office nat. Combustibles liquides 1937, no. 6, 1159—1172, 1 Fig. — *Debyeogramme*.

P. Schachtschabel, Assimilation of nonexchangeable potash by plants. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 3 (1937) 107 bis 133 [zit. nach CA. 81 (1937) 4437<sup>a</sup>].

P. Schachtschabel, Microscopic and X-ray investigations on soils. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 5 (1937) 375 bis 389 [zit. nach CA. 82 (1938) 1835<sup>a</sup>].

A. B. Searle, Clay. Nature, London 141 (1938) 583—585, 1 Fig. — *Übersicht*.

T. Yamauchi, Celite. I. The system  $CaO-Fe_2O_3$ . J. Japan. ceram. Assoc. 45 (1937) 279—299 [zit. nach CA. 82 (1938) 2312<sup>a</sup>].

T. Yamauchi,  $\beta$ -meta-alite. J. Japan ceram. Assoc. 45 (1937) 236—240 [zit. nach CA. 82 (1938) 2313<sup>a</sup>].



# A Test of the Alternative Structures Proposed for Cellulose.

By S. T. Gross and G. L. Clark,  
Department of Chemistry, University of Illinois.

Recent publications have offered a new unit cell and space structure for cellulose, which differs from that originally postulated by Meyer and Mark. The Meyer and Mark<sup>1)</sup> unit cell has the dimensions:

$$a = 8.35 \text{ \AA}, \quad b = 10.3 \text{ \AA}, \quad c = 7.95 \text{ \AA}, \quad \beta = 84^\circ,$$

while the cell proposed by Sauter<sup>2)</sup> from experiments with ramie and bacterial cellulose has the dimensions:

$$a = 10.8 \text{ \AA}, \quad b = 10.4 \text{ \AA}, \quad c = 11.8 \text{ \AA}, \quad \beta = 85^\circ.$$

The Meyer-Mark cell contains four glucose residues, while that of Sauter contains eight.

The two cells seem to be related in the  $a$ — $c$  dimensions as shown in Fig. 1, and they have practically the same dimension in the direction of the  $b$  axis. In Table I are given the values for the Meyer-Mark unit cell calculated from those of Sauter, and also the values of Sponsler and Dore<sup>3)</sup> who assumed nearly the same orientation as that in the more recent Sauter cell.

Table I.

Unit cell	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta$
Sponsler and Dore	10.8	10.25	12.20	$90^\circ$
Sauter	10.8	10.4	11.8	$85^\circ$
Meyer-Mark cell calculated from Sauter dimensions	8.34	—	7.64	$85^\circ$
Meyer-Mark cell	8.35	10.3	7.95	$84^\circ$

Most of the interferences possible in the Sauter cell will correspondingly occur in the Meyer-Mark cell, but in addition there will be other interferences. That is, such interferences as ( $u00$ ) or ( $00u$ ) of the Sauter cell cannot be present in that proposed by Meyer and Mark. Sauter takes the most intense interference in the cellulose pattern,  $A_4$  by Meyer and Mark's earlier designation, as ( $003$ ), and considers it to be a higher

1) K. H. Meyer and H. Mark, Berl. Ber. 61 (1928) 593. K. H. Meyer and H. Mark, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 115.

2) E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 83.

3) Sponsler and Dore, Colloid Symp. Monograph, 1926.

order of the intense  $A_1$  interference which he designates (002). Meyer and Mark assign to  $A_4$  the indices (002) and to  $A_1$  (101)—this will not permit both reflections to arise from the same family of planes.

Sauter also claimed to have observed upon his patterns the presence of the (030) and (050) interferences, and has since published patterns obtained by rotating a block of fibers in an X-ray beam<sup>1</sup>) to further substantiate his position. Since the space group  $C_2^2$  selected by Meyer and Mark does not permit (0u0) reflections<sup>2</sup>), the presence of such reflections would make this choice of space group incorrect, and necessitate a different arrangement in the position of the glucose residues from that given by these authors.

Of these two points of controversy, the first seems to be the more important, since Meyer and Misch<sup>3</sup>) expressly state that the (010), (030) or (050) interferences, if present, are so extremely weak that the arrangement of atoms postulated for their unit cell must be at least a good approximation.

This would seem satisfactory

since careful investigations<sup>4</sup>) have failed to disclose the presence of these interferences. The continuous darkening which overlies the layer lines in the cellulose fiber patterns makes it very difficult to determine with certainty the presence or absence of (0u0) reflections.

The former point, however, which involves the most intense interference of the diffraction pattern is very important. If the  $A_4$  interference occupies the position assigned to it by Sauter, a radical rearrangement must take place in the arrangement of the glucose residues in the cellulose chains, and a new spatial model must be sought. It must be noted that

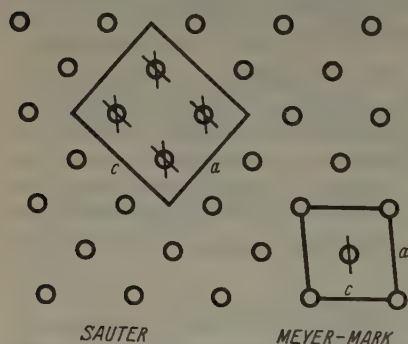


Fig. 1. The position of the cellulose chains in the  $a$ - $c$  plane, showing the relationship of the Sauter and the Mayer-Mark unit cells. The "x" indicates the plane of the glucose residues, according to the authors. (Sauter places the chains in general positions, which will, however, fall close to those shown in the diagram.)

1) E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 161.

2) Astbury and Yardley, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **224** (1924) 229.

3) Meyer and Misch, Helv. chim. Acta **20** (1937) 232.

4) H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose, page 148; Meyer and Misch, loc. cit.

intensity considerations published by Meyer and Misch (*loc. cit.*) while not strictly quantitative lend support to the present model.

These experiments have been undertaken in an effort to explain this discrepancy, first through patterns made with Sauter's method upon biosynthetic cellulose preparations, and secondly through examination of other types of oriented cellulose by the same method.

### Equipment.

In investigations of this nature, where the orientation in the samples is not very perfect, a brief discussion of the equipment involved may be of some interest.

A camera of the type employed by Sauter<sup>1)</sup> was constructed from two motors such as are commonly used in electric clocks. One motor was arranged to rotate a pillar (holding the sample mounted in position with plasticine) at one revolution per hour in front of a flat disc (upon which the paper covered film was cemented) rotated at the same rate by the second motor. Excellent patterns were furnished both with single crystals and with oriented cellulose preparations. The camera is more flexible than that described by Sauter, since the two moving parts may be placed in any position relative to each other. The collimating system was designed for investigation of only the equatorial layer lines, although modifications are easily possible which would permit investigation of other layer lines. The sample-film distance was 3.8 cm., and filtered copper radiation was employed with Agfa film. Patterns were made in the position normal to the X-ray beam and also at an angle of about 30°. Exposures required from eight to thirty hours.

Since such a camera may also be used as an ordinary rotation camera, rotation patterns were made with the samples in position, and measurements from such patterns were used for interpretation of the results rather than the somewhat less accurate measurements from the goniometer-patterns. Such rotation patterns required exposures of from three to five hours.

Patterns made by transmission through the three perpendicular directions of the oriented cellulose samples were used to determine the degree of orientation. Sauter-type patterns were made only on the specimens showing this to the highest extent.

All work was carried out with a Philips Metallix copper target diffraction tube, operated at 30 kilovolts and 20 milliamperes.

1) E. Sauter, *Z. Kristallogr. (A)* **93** (1936) 93. E. Sauter, *Z. physik. Chem. (B)* **35** (1937) 83. Cf. E. Schiebold, *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 370.

### Materials and Preparation of Samples.

The bacterial cellulose membranes employed in this investigation were furnished through the courtesy of Dr. W. A. Sisson of the Boyce Thompson Institute and Dr. Harold Hibbert of McGill University. Samples of both purified and unpurified material were available, but they produced identical patterns, at least as regards the stronger interferences. A number of methods were used to orient the material, i. e., by stretching a long thin band of the material as suggested by Meyer and Mark<sup>1)</sup> or by varying the technique in manners suggested by the work of Sisson<sup>2)</sup>. Rotation and transmission patterns enabled the selection of the most suitable materials.

Blocks approximately  $0.4 \times 0.4$  mm. were constructed of the dried material using the technique employed by Sponsler<sup>3)</sup> in his work with the cellulose membrane *Valonia*. The strips were examined between crossed Nicols on a microscope to insure their homogeneity before cementing together with the diluted collodion solution. All samples showed sharp extinction in the direction of stretching.

For experiments with tunicin the variety *Ciona* sp. was available. Since, according to Mark and Susich<sup>4)</sup>, the 101 planes of the crystallites (using Meyer and Mark's indices) lie in the surface of the tunicin sheet, and since the 101 plane tends to orient normal to a constricting force as determined by Sisson (loc. cit.) sheets of the material as large as possible were used rather than narrow bands. This would tend to produce a constricting force normal to the surface of the tunicin sheet, and also prevent to some extent the development of forces in the surface which might tend to destroy the natural orientation. Samples of the purified tunicin<sup>5)</sup> after orientation in this manner were examined as in the case of the bacterial cellulose, to determine which were the most suitable for goniometer patterns.

### Theoretical and experimental.

The transmission, rotation and goniometer patterns to be expected from the Meyer-Mark unit cell are given in Fig. 2a. The nomenclature is identical with that used by Mark and Susich (loc. cit.), and the three

---

1) Meyer and Mark. *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*. Leipzig 1930, page 100.

2) W. A. Sisson, *J. phys. Chem.* **40** (1936) 343.

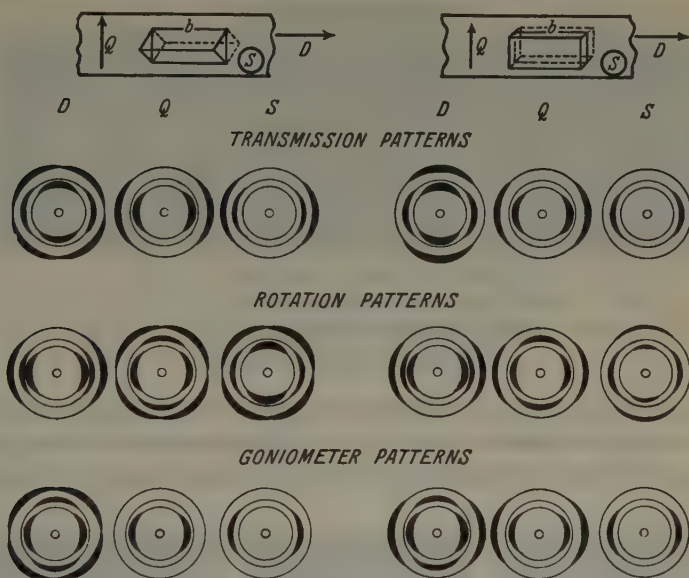
3) Sponsler, *Protoplasma* **12** (1931) 244.

4) Mark and Susich, *Z. physik. Chem. (B)* **4** (1929) 431.

5) The samples were purified in the manner suggested by E. Schmidt and G. Malyoth, *Berl. Ber.* **57** (1924) 1834.



transmission patterns correspond to those which they give for position I. Equivalent diagrams for the Sauter cell are given in Fig. 2b, deduced in the same manner as that employed by these investigators. For transmission patterns the column headings ( $D$ ,  $Q$ , and  $S$ ) indicate the direction in which the beam entered the sample, but for the rotation and goniometer patterns it indicates the axis of rotation of the specimen. In both cases the accepted



a Theoretical patterns (Meyer-Mark)

b Theoretical patterns (Sauter)

Fig. 2.  $D$  is the direction of stretching,  $Q$  the direction perpendicular to  $D$  and lying in the surface of the membrane.  $S$  is the direction normal to the surface of the membrane. Transmission patterns are made with the beam passing through the sample parallel to the direction indicated by the column heading. Rotation and Goniometer patterns are obtained by rotating the sample about an axis parallel to the direction indicated by the column heading.

orientation has been used, the normal to the plane corresponding to the  $A_1$  interference is perpendicular to the surface of the membrane and the  $b$  axis of the micelles lies parallel to the direction of stretching. Five different patterns in this series should make a distinction between the two unit cells.

Transmission patterns of bacterial cellulose along the direction of stretching (Fig. 3 a) tend to favor the Sauter cell, but cannot be regarded as conclusive in any sense due to the obviously poor orientation. The length of the arc could easily include the positions required by the Meyer-

**Mark cell.** The patterns in the other two dimensions (Figs. 3b and 3c) serve for a comparison of the orientation with that of the tunicin samples which follow, and also tend to indicate the Meyer-Mark cell when the intensities are considered.

Transmission patterns from tunicin (Figs. 4a, 4b and 4c) exhibit a much higher degree of orientation. Some of the samples prepared from

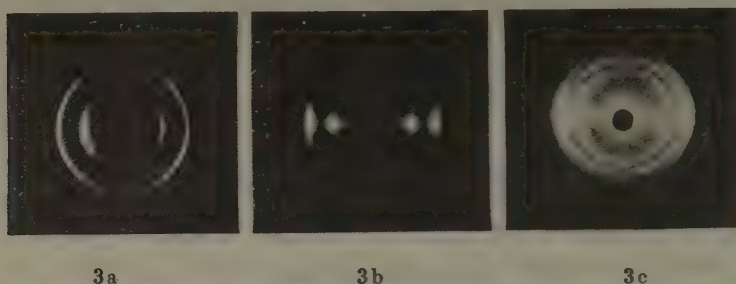


Fig. 3. Transmission patterns through the three mutually perpendicular directions of a bacterial cellulose sample.

the variety *Ciona* sp. (see Fig. 5), show the orientation given by Mark and Susich upon material obtained from *Phalusia mamillata* which were explained by assuming two positions for the crystallites in the mem-

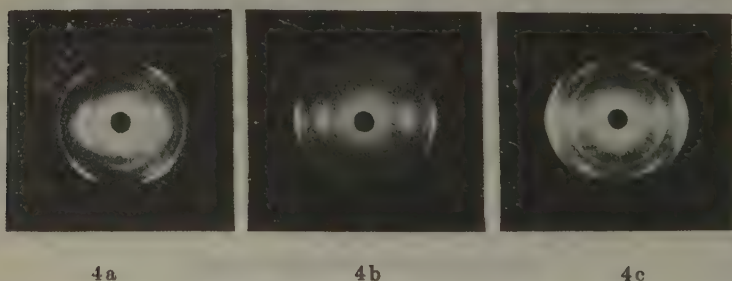


Fig. 4. Transmission patterns through the three mutually perpendicular directions of a tunicin sample (*Ciona* sp.).

brane (loc. cit.). Other samples exhibit exactly the same orientation as that of bacterial cellulose, although in a somewhat higher degree. This is especially favorable for this investigation, since it is primarily the bacterial cellulose patterns which are in question. The transmission patterns in this case, and especially Fig. 4a, leave no doubt of the Meyer-Mark cell.

Bacterial cellulose oriented by simply fastening a strip tightly across the mouth of a beaker (Sisson, loc. cit.) and allowing the tension pro-

duced in drying to act as the orienting force, gives a pattern similar to Sauter's when the sample is rotated about the  $b$ -direction (or direction of stretching) in the goniometer (see Fig. 6a). The rotation pattern in this case is the ordinary fiber diagram of cellulose (Fig. 6d), with an orientation somewhat less than that of ramie. If the  $B$ -cellulose, however, is main-



Fig. 5. Transmission pattern from *Ciona* sp. showing the same type of orientation as that obtained for *Phalusia mamillata* by Mark and Susich.

tained at a tension somewhat less than that necessary to tear the material, during the entire process of drying, samples are obtained which on direct transmission show somewhat higher orientation, and Sauter-type



Fig. 6. Goniometer patterns of the equatorial layer line when the sample is rotated about its  $b$  or  $D$  axis. (Bacterial Cellulose.)

patterns about the  $b$ -direction then show the  $A_4$  interference occupying the Meyer-Mark orientation (Fig. 6b) although with a considerable general scattering about the entire circle corresponding to the  $A_4$  diffraction angle. If the material is rolled during the stretching process, an operation which might be expected to improve the orientation the

goniometer pattern still shows good orientation for the  $A_1$  and  $A_2$  interferences, but the  $A_4$  interference again is almost continuous (Fig. 6c). If any segregation into arcs is noted it is favorable to the Meyer-Mark position. At the very least this must be accepted as making impossible the establishment of far-reaching conclusions upon the position of the  $A_4$  intensity maxima.

Sauter's patterns obtained by rotation of the sample perpendicular to the  $b$ -direction and in the plane of the sample (about  $Q$ ), show as strong-

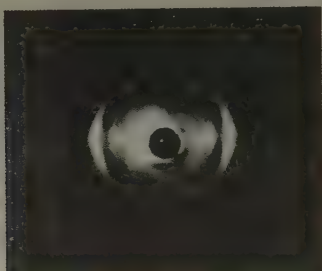
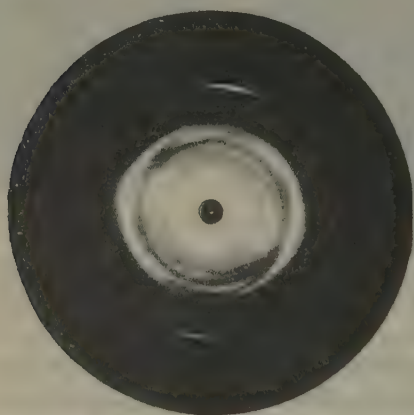


Fig. 6d. Rotation pattern when  $B$ -cellulose is rotated about its  $b$  axis (or  $D$  direction).

est interference  $A_4$  (Fig. 7a). Fig. 7a is identical with Sauter's pattern, even to showing a faint interference or darkening in the (030) position, so that the rotation pattern taken on this same sample (Fig. 7b) which

shows  $A_4$  a great deal more intense above and below the equatorial layer line than on the equatorial layer line itself,



7a



7b

Fig. 7. Goniometer pattern of  $B$ -cellulose rotated about the  $Q$  direction, and rotation pattern of the sample in position.



indicates that this  $A_4$  interference does not belong on the goniometer-pattern at all, and thus again the pattern favors the Meyer-Mark cell.

Tunicin samples when rotated about the  $b$ -direction give the pattern in Fig. 8a. Here we have the theoretical pattern demanded for the Meyer-Mark cell, with a material which is known to be well orientated.

Rotation patterns only were prepared from Valonia, since it is known that two orientations of the cellulose chains are present in the cell wall, at angles of from about  $60^\circ$  to  $80^\circ$ . The rotation in the plane of the cell wall gives the pattern in Fig. 9, which conforms to that expected from the Meyer-Mark cell. Rotation in this dimension is not affected by the deviation in angle mentioned above.

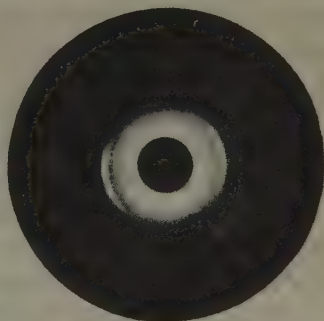


Fig. 8. Goniometer pattern of Tunicin, sample rotated about  $D$ .

When the entire group of patterns discussed above is examined, there is little doubt that either (a) the Sauter cell cannot explain the majority of these patterns and must therefore be incorrect, or (b) there may be more than one type of cellulose material. Consideration of the rotation pattern shown in Fig. 7b, however, and that of the Sauter-type pattern obtained from cellulose maintained under tension (Figs. 6b and 6c) would indicate that the former of these two alternatives was the case.



Fig. 9. Valonia rotation pattern, made by cementing fragments of cell wall together with random orientation.

Some explanation should be indicated for the pattern upon which the Sauter unit cell was based. Perhaps the essential point is that  $B$ -cellulose, before the membrane is deformed, shows a practically random orientation as indicated by the work of Sisson, and that stretching then tends not only to orient the  $b$ -directions of the micelles, but also tends to bring the 101 plane into coincidence with the plane of the specimen. It is to be expected that a large number of micelles would lie with their

1) Astbury, Marwick, and Bernal, Proc. Roy. Soc. London (B) 109 (1932) 443.

404 planes rotated at some angle to this plane, since the process is purely statistical. A  $41^\circ$  displacement of this type would permit the plane giving rise to the (002) interference to lie in the surface of the membrane. This would permit these reflections to fall in the region between the two theoretical maxima for (002) and produce patterns such as that under discussion. The length of the  $A_4$  arc is very great compared with that of either the (404) interference or the (40 $\bar{4}$ ) interference, and could therefore easily conceal the presence of the maxima reflected from those micelles which are well orientated.

In the case of tunicin, however, the (404) planes are well oriented before deformation of the material, as noted by Mark and Susich, so that stretching would tend only to orient the  $b$ -directions of the micelles. The final sample should retain the original orientation of the (404) planes with little disturbance due to the deforming forces. In this case fewer (002) planes would be expected to lie in the surface of the membrane, and the  $A_4$  interferences should then show the four maxima demanded by theory.

#### Summary.

A number of oriented cellulose materials have been investigated in an effort to determine whether the unit cell for cellulose proposed by Sauter is more consistent with the X-ray evidence than that originally postulated by Meyer and Mark. A number of patterns have been made of tunicin, bacterial cellulose and *valonia ventricosa*. All patterns were consistent with the Meyer-Mark unit cell.

In conclusion we should like to express our thanks to Dr. W. A. Sisson and Professor Harold Hibbert for furnishing the bacterial cellulose material. Our thanks are also extended to the Textile Foundation, which made this work possible.

Received 20 April 1938.

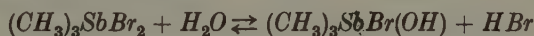
---

# The Crystal Structure of the Trimethylstibine Dihalides $(CH_3)_3SbX_2$ .

By A. F. Wells,  
Crystallographic Laboratory Cambridge.

## Introduction.

The constitution of these compounds,  $(CH_3)_3SbX_2$ , ( $X = Cl, Br$  or  $I$ ) is of some interest in view of their physical and chemical properties<sup>1) 2)</sup>. They may be recrystallised from aqueous solution though addition of the acid  $HX$  is required to prevent hydrolysis. They dissolve in alcohol, acetone and methyl cyanide, but are only slightly soluble in non-polar organic solvents such as cyclohexane or carbon tetrachloride. One halogen atom is more easily removed than the second, the compounds hydrolysing first to  $(CH_3)_3SbX(OH)$  and then to  $(CH_3)_3Sb(OH)_2$ . An aqueous solution of the dibromide has a molar conductivity of over  $500 \text{ cm.}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$  which is attributed to the hydrolysis:



since the dihalides themselves are only very weak electrolytes if hydrolysis is prevented. This fact suggests that these compounds are not analogous to the ammonium and phosphonium halides, since we should not expect  $[(CH_3)_3SbI]^+ I^-$  to be such a very weak electrolyte. The intermediate compound  $(CH_3)_3SbBr(OH)$  is a strong electrolyte while the final product of hydrolysis,  $(CH_3)_3Sb(OH)_2$  is a very weak base. To explain the absorption spectrum of the di-iodide and the fact that it forms a hexaiodide,  $(CH_3)_3SbI_6$ , Lowry and Simons suggested<sup>2)</sup> that the compound might be formulated  $I^- [Sb(CH_3)_3]^{2+} I^-$ . In the ion  $Sb(CH_3)_3^{2+}$  the antimony atom would have only a sextet of electrons and the ion would presumably be planar in contrast to the pyramidal  $Sb(CH_3)_3$  molecule. It will be seen from the following account that the crystal structure of these compounds offers an interesting explanation of their properties.

## The Unit Cells and Space Group.

Trimethylstibine dichloride, dibromide and di-iodide are all isomorphous and form hexagonal bipyramids  $\{40\bar{1}1\}$  or prisms  $\{40\bar{1}0\}$  terminated by bipyramids. Oscillation and Weissenberg photographs were taken

1) Hantzsch and Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1508.

2) Lowry and Simons, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1595.

about the  $[001]^1$ ,  $[100]$  and  $[110]$  axes with  $CuK_\alpha$  radiation. The cell dimensions are:

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Dichloride	7.27 Å	8.44 Å	1.164
Dibromide	7.38	8.90	1.204
Di-iodide	7.53	9.59	1.273

Crystals of these compounds were described by vom Rath<sup>2</sup>) who gave the axial ratio of the dichloride as 1.210 (quoted in Groth). The densities of the dibromide and di-iodide were determined by flotation to be 2.58 and 2.97 g./cc. and for two molecules in the unit cell the calculated densities are 2.57 and 2.95 g./cc. respectively. The crystals are not pyroelectric. The only systematic absences are  $000l$  for  $l$  odd and  $hh\bar{2}hl$  for  $l$  odd, and since the Laue symmetry is  $6/mmm$  the space group is one of the following: —  $C\bar{6}2c$  ( $D_{3h}^4$ ),  $C6mc$  ( $C_{6v}^4$ ) or  $C6/mmc$  ( $D_{6h}^4$ ).

#### Determination of the Structure.

The following atoms and groups have to be placed in the unit cell:  $2Sb$ ,  $4Cl$  ( $Br$ ,  $I$ ) and  $6CH_3$ . We shall consider first the positions of the antimony and halogen atoms. The co-ordinates of the 2-fold and of the 4-fold positions are common to the space-groups  $C\bar{6}2c$  and  $C6/mmc$ , viz.,

- 2(a)  $000$ ,  $00\frac{1}{2}$   
 (b)  $00\frac{1}{4}$ ,  $00\frac{3}{4}$   
 (c)  $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$   
 (d)  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$   
 4(e)  $00z$ ,  $00\bar{z}$ ,  $00\frac{1}{2}+z$ ,  $00\frac{1}{2}-z$   
 (f)  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$ ,  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}$ ,  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}+z$ ,  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}-z$

In  $C6mc$  there is no 4-fold position, and the 2-fold positions are:

- 2(a')  $00z$ ,  $00\frac{1}{2}+z$   
 (b')  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$ ,  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}+z$

An  $F^2$ -projection on  $(001)$  shows (apart from the peak at the origin peaks at  $x=\frac{1}{3}$ ,  $y=\frac{2}{3}$  and  $x=\frac{2}{3}$ ,  $y=\frac{1}{3}$ , and comparison of  $[001]$  Weissenberg photographs shows that the intensity relationships of reflexions in this zone are the same for all three compounds. These facts indicate that the  $x$ ,  $y$  co-ordinates of antimony and of the halogen atoms are  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$  and  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ . This is confirmed by an  $F^2$ -projection on the  $a_1c$  plane<sup>3</sup>).

1) In the section dealing with the crystal structure the third hexagonal index ( $i$ ) is omitted throughout.

2) Landolt (Mess. v. G. vom Rath), J. prakt. Chem. 84 (1861) 328.

3)  $a_1$  represents the longer diagonal of the unit cell.



Since the  $c$ -glide plane in each of the three space groups passes through the origin, any atom at  $(00z)$  is repeated at  $(00\frac{1}{2} + z)$  and these two atoms would give rise to a peak in the  $F^2$ -projection at  $x=0$ ,  $z=\frac{1}{2}$ .

Fig. 1 shows the results for the line  $[00z]$  in the two-dimensional  $F^2$ -projection on the  $a_1c$  plane for the dibromide, and from the absence of a peak at  $z=\frac{1}{2}$  it follows that the positions 2(a) and (b), 4(e) and 2(a') are unoccupied. The antimony and halogen atoms must therefore be placed

- Either (i) 2  $Sb$  in (c), 4  $X$  in (f) — in  $C\bar{6}2c$  or  $C6/mmc$ ,  
or (ii) 2  $Sb$  in (b'), 4  $X$  in two sets of (b') — in  $C6mc$ .

Now (i) implies a symmetrical disposition of two halogen atoms with respect to a given antimony atom, whereas in (ii) the halogen atoms may be placed at different distances from an antimony atom. In the former

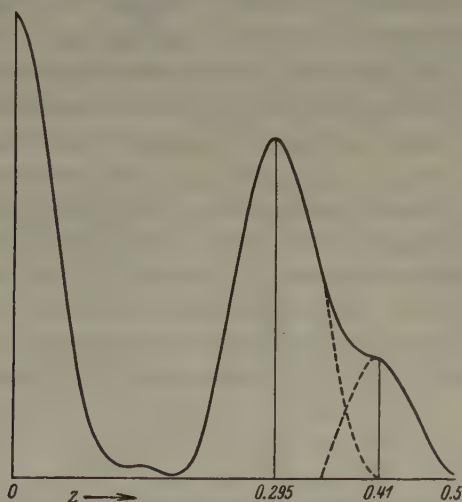


Fig. 1. Section of the two-dimensional  $F^2_{h0l}$  summation along  $[00z]$  for the dibromide.

case the curve in Fig. 1 will show only two peaks, at  $\frac{1}{4} - z$  and  $\frac{1}{2} - 2z$  (where  $z$  is the parameter of the halogen atom  $X$ ) and of magnitudes proportional to  $2Z_{Sb}Z_X$  and  $Z_X^2$  respectively (where  $Z_{Sb}$  and  $Z_X$  are the atomic numbers of  $Sb$  and  $X$ ). In the latter case peaks will occur at  $z - z'$ ,  $z - z''$  and  $z' - z''$ , proportional respectively to  $Z_{Sb}Z_X$ ,  $Z_{Sb}Z_X$  and  $Z_X^2$  (where  $z$  is the parameter of  $Sb$ ,  $z'$  and  $z''$  those of the crystallographically different  $X$  atoms). The curve in Fig. 1 for the dibromide shows two peaks; a well-defined peak at 0.295 which must be that due

to *Sb* and *X* atoms, and a smaller peak less well resolved. This has been artificially resolved by assuming the larger peak to be symmetrical (dotted line) and deducting from the ordinates in the neighbourhood of the smaller peak the appropriate amounts due to the large peak. The result is to show a second peak at about 0.41. These two peaks are clearly to be interpreted as those due to the arrangement (i) with  $z = -0.045$ . Although a structure of the type (ii) is extremely unlikely for physical reasons (e. g. the crystals are not polar) it was important to exclude the unsymmetrical arrangement using only X-ray data in view of the interesting result finally obtained. The antimony atoms are therefore placed in 2(c) and the halogen atoms in 4(f) in  $C\bar{6}2c$  or  $C6/mmc$ .

We have now only to determine the parameter  $z$  for the halogen atoms and the positions of the methyl groups. The value of  $z$  may be determined approximately from Fig. 1. The signs of the structure factors of the  $h0l$  reflexions can then be found and a Fourier projection made on the  $a_1c$  plane. There is no need to plot the whole projection

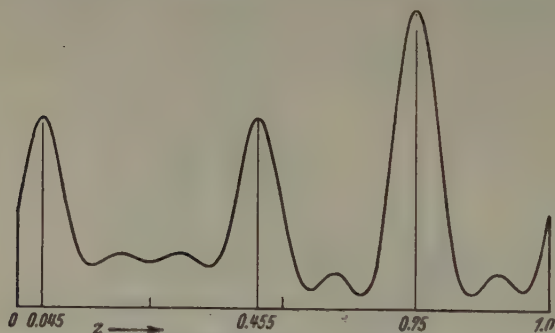


Fig. 2. Section of the two-dimensional summation  $F_{h0l}$  along  $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}z]$  for the dibromide.

and the values of the electron density were calculated for the line  $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}z]$  only and plotted against  $z$ . Such a curve is shown in Fig. 2 for the dibromide. The peaks at  $z = 0.045$  and  $0.455$  are due to bromine atoms and that at  $z = 0.75$  to antimony (compare Fig. 4).

The carbon atoms must occupy 6(h) in  $C\bar{6}2c$  or  $C6/mmc$ , giving planar  $Sb(CH_3)_3$  groups, the methyl groups lying in layers at  $z = \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ . The co-ordinates of 6(h) are  $(xy\frac{1}{4})$  etc. in  $C\bar{6}2c$  and  $(x, 2x, \frac{1}{4})$  etc. in  $C6/mmc$ . If we assume the distance  $Sb-CH_3$  to be  $2.13 \text{ \AA}$ , only one arrangement of the methyl groups is possible in  $C6/mmc$  which is that

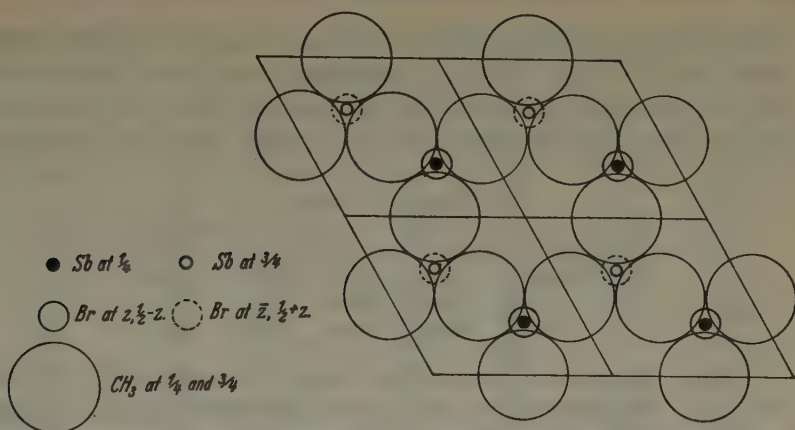


Fig. 3a. Packing of the methyl groups required by the space group  $C6/mmc$ , showing the projection of four unit cells on (001).

shown in Fig. 3a. The parameter  $x$  has the value  $\frac{1}{2}$ . The layers at  $z = \frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$  would be identical and this is improbable for several reasons. If the halogen atoms were at the height  $z = \frac{1}{2}$  then each would be surrounded by six equidistant methyl groups, but since the distance  $Sb - X$  is about  $0.3c$  this arrangement would place  $3CH_3$  much closer to  $X$  than the  $3CH_3$  of its own  $Sb(CH_3)_3$  group (for the dibromide we should have  $Br - 3CH_3$ ,  $2.80 \text{ \AA}$ , intermolecular, and  $Br - 3CH_3$ ,  $3.38 \text{ \AA}$ , intramolecular). Also the packing is not very satisfactory and does not account for the increase in length of the  $a$  axis on replacing chlorine by bromine and iodine.

The correct arrangement of the methyl groups is shown in Fig. 3b and is referable only to the space group  $C\bar{6}2c$ . Thus from a consideration

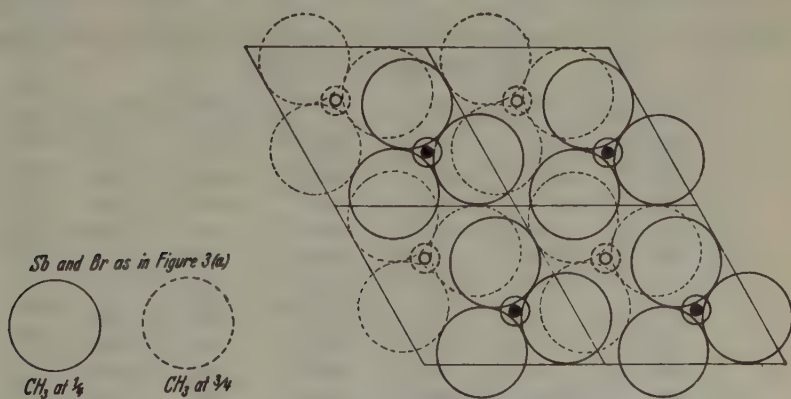


Fig. 3b. Final disposition of the methyl groups in the space group  $C\bar{6}2c$ .

of the packing of these groups the space group can be uniquely determined as  $C\bar{6}2c$  ( $D_{3h}^4$ ). All three compounds were treated in the same way, the parameters of the methyl groups being those which make a halogen atom equidistant from six such groups. The final parameters are:

	Halogen $z$	Methyl $x$ $y$		$CH_3-X$
$Sb(CH_3)_3Cl_2$	0.045	0.062	0.705	3.28 Å
$Br_2$	0.046	0.069	0.710	3.38
$I_2$	0.050	0.081	0.720	3.58

Table I shows the observed and calculated values of  $F_{hko}$  for the dibromide. The corresponding data for the dichloride and the di-iodide are not given since the reflexions in the zone  $[001]$  show very similar relationships for all three compounds. Table II summarises the data for  $h0l$  reflexions. In all cases the values of the observed structure factors  $F'$  obs. were obtained from visually estimated intensities of spots on Weissenberg photographs, where

$$F'_{\text{obs.}} = k \left[ \frac{I_{\text{est.}} \sin 2\theta^{\frac{1}{2}}}{1 + \cos^2 2\theta} \right],$$

$k$  being an arbitrary constant. The intensity scales were adjusted to make  $F'$  obs. and  $F$  calc. comparable for small angle reflexions. For photographs about the  $c$  axis thin needles were used, and sections of needles for rotation about the  $a$  axis. Such sections were longer along the  $c$  axis than along  $a$  and for this reason certain planes will be appreciably weakened owing to absorption of the X-rays in the crystal<sup>1</sup>). No correction for absorption has been applied, but those reflexions most seriously

Table I. Observed and calculated  $F_{hko}$  for  $(CH_3)_3SbBr_2$ , in order of increasing  $\sin \theta/\lambda$ .

$hkl$	$F'$ obs.	$F$ calc.	$hkl$	$F'$ obs.	$F$ calc.
100	96	-113	500	57	-73
110	126	+200	330	96	+134
200	117	-105	240	51	-66
120	81	-93	150	42	-60
300	153	+187	600	96	+120
220	153	+160	340	30	-60
130	72	-81	250	66	+120
400	75	-81	160	30	-60
230	63	-74	440	48	+114
140	102	+140	700	30	-60

1) Wells, Z. Kristallogr. 96 (1937) 451.



Table II. Observed and calculated  $F_{\text{obs}} - (CH_3)_3SbX_2$ —in order of increasing  $\sin \theta/\lambda$ .

$hkl$	Dichloride		Dibromide		Di-iodide	
	$F'$ obs.	$F$ calc.	$F'$ obs.	$F$ calc.	$F'$ obs.	$F$ calc.
100*	32	— 82	66	— 113	96	— 148
101	50	— 73	63	— 57'	18	— 36
002	70	— 70	30	— 16	18	+ 30
102	16	+ 22	9	— 4	15	— 25
200	64	— 70	117	— 105	135	— 139
201*	24	+ 60	12	+ 40	< 15	+ 21
103	90	+ 104	171	+ 150	144	+ 210
202	26	+ 24	< 12	— 3	18	— 20
004	86	+ 111	135	+ 135	160	+ 140
203	60	— 86	105	— 127	120	— 180
300	96	+ 130	153	+ 187	240	+ 245
104	42	— 46	63	— 58	60	— 63
301	< 14	0	< 15	— 1	< 21	+ 2
302*	32	— 50	< 15	— 4	21	+ 40
204	42	— 44	66	— 56	50	— 63
303	< 16	0	< 18	0	< 24	0
105	22	— 31	< 15	+ 13	66	+ 66
400	46	— 53	75	— 81	105	— 109
401	40	— 55	24	— 44	< 24	— 25
205	16	+ 22	18	— 19	54	— 72
304	48	+ 90	78	+ 109	78	+ 110
402	24	+ 20	< 18	+ 6	< 24	— 18
006	56	— 79	78	— 90	135	— 140
106	24	+ 33	27	+ 38	40	+ 52
403	44	+ 84	60	+ 116	102	+ 156
305	< 18	0	< 20	0	< 27	0
206	18	+ 34	27	+ 37	60	+ 52
404*	28	— 39	21	— 36	27	— 53
500	42	— 50	57	— 73	96	— 98
501	42	+ 37	33	+ 26	30	+ 12
107	56	+ 78	90	+ 113	135	+ 150
502	20	+ 20	< 20	+ 3	< 27	— 18
306	34	— 68	42	— 76	72	— 114
405*	< 20	— 28	< 20	+ 9	< 27	+ 51
207	34	— 69	66	— 101	135	— 140
503	44	— 62	66	— 89	120	— 130
008	20	+ 46	< 20	+ 17	30	— 40
504	20	— 37	21	— 48	30	— 50
307	< 20	0	< 20	0	< 30	0
406*	< 20	+ 30	< 20	+ 33	30	+ 48
600	64	+ 85	96	+ 120	135	+ 167
601	< 20	+ 4	< 20	+ 5	< 30	+ 6
505	< 20	+ 17	< 20	— 17	< 30	— 42

Table II (continued).

<i>hkl</i>	Dichloride		Dibromide		Di-iodide	
	<i>F'</i> obs.	<i>F</i> calc.	<i>F'</i> obs.	<i>F</i> calc.	<i>F'</i> obs.	<i>F</i> calc.
602	34	— 23	21	— 12	< 30	+ 40
603	< 20	— 3	< 20	— 5	< 30	— 5
407*	20	+ 74	30	+ 104	96	+ 130
506	< 18	+ 28	< 20	+ 34	< 30	+ 38
604	32	+ 62	36	+ 76	66	+ 83
605	< 16	+ 3	< 20	+ 5	< 27	+ 5
700	24	— 42	30	— 60	30	— 80
701	24	— 40	18	— 29	< 27	— 12
507	22	— 57	36	— 82	87	— 112
702	< 16	+ 16	< 18	+ 6	< 27	— 11
0010	30	— 83	33	— 116	96	— 166
703	20	+ 63	33	+ 82	36	+ 110

affected are marked with an asterisk. Since the parameters of the halogen atoms were determined by Fourier methods, in which the structure factors of fifty-five planes were used, this question of absorption is not serious. No account has been taken of the temperature factor so that the observed values of the structure factors fall increasingly below the calculated values as the angle  $\theta$  increases.

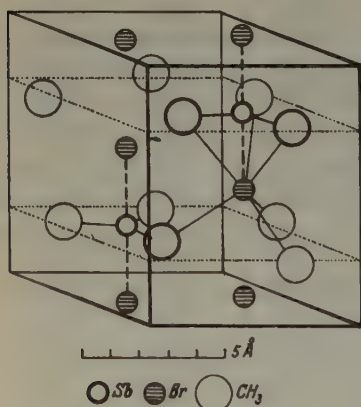


Fig. 4. Unit cell of the structure of  $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ .

### Description and Discussion of the Structure.

A unit cell of the structure of the dibromide is illustrated in Fig. 4. The structure of these compounds is to be regarded as intermediate between two extremes. One is the simple hexagonal close packing of  $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$  molecules, but since the molecules are far from spherical the axial ratio is very different from that of hexagonal close packing,

for which  $c : a$  has the ideal value 1.633 : 1. The other alternative is to consider the structure as an hexagonal packing of  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sb}]^{+2}$  and  $2\text{X}^-$  ions, i.e. as the structure of an ionic compound  $\text{AX}_2$ . We should then regard the structure as the hexagonal analogue of the fluorite structure (8 : 4 co-ordination) just as  $\text{NiAs}$  represents the hexagonal analogue of the cubic  $\text{NaCl}$  structure (6 : 6 co-ordination). Each  $(\text{SbMe}_3)^{+2}$

would then be surrounded by 8  $X^-$  and each  $X^-$  ion by 4  $(SbMe_3)^{+2}$ . In the structure illustrated each  $SbMe_3$  group is surrounded by 8  $Br$ , six at the corners of a trigonal prism at 4.63 Å, and two (vertically above and below) at a distance of 2.63 Å from the centre of the group. Each  $Br$  is surrounded by four  $SbMe_3$  groups at the apices of a flattened tetrahedron, three being at 4.63 Å, and one at 2.63 Å from the  $Br$ . In addition to these four neighbours, however, each  $Br$  is at a distance of 3.63 Å from the next  $Br$  along the  $c$  direction, two such bromine atoms being on opposite sides of a layer of methyl groups. Thus from the point of view of nearest neighbours the structure is not strictly one of 8:4 co-ordination, and the immediate atomic environments of  $Sb$  and  $Br$  are shown below:

$Sb$ : 3 $CH_3$ at 2.13 Å	$Br$ : 1 $Sb$ at 2.63 Å
2 $Br$ 2.63	3 $CH_3$ 3.38
	3 $CH_3$ 3.38
	(1 $Br$ 3.63)

The corresponding distances for the dichloride and the di-iodide will be found in the table of parameters on page (372) and in the table below.

Consideration of the intermolecular relationships thus suggests a state intermediate between a molecular and an ionic crystal, and the quasi-ionic nature of the bonds between antimony and halogen atoms is seen from the lengths of the bonds. These are tabulated in the first column of the following table, and may be compared with the sums of the tetrahedral radii (column 2) and the lengths of these bonds found by electron diffraction in the trihalides<sup>1)</sup> (column 3). The fourth column gives the distance between adjacent halogen atoms attached to different  $SbMe_3$  groups, i. e.  $(\frac{1}{2} + z) c$ , and the fifth column the ionic diameters for these halogens.

$X$	$Sb - X$			$X - X$	
	in $(CH_3)_3SbX_2$	$r_{Sb} + r_X^{(2)}$	in $SbX_3$	in $(CH_3)_3SbX_2$	Ionic Diamet.
$Cl$	2.49	2.35	2.37	3.46	3.62
$Br$	2.63	2.47	2.52	3.63	3.90
$I$	2.88	2.64	2.75	3.78	4.40

Comparison of the values in column (1) with those in (2) or (3) shows that the lengths of the bonds  $Sb-X$  in these compounds are considerably greater than those to be expected for covalent bonds. The differences

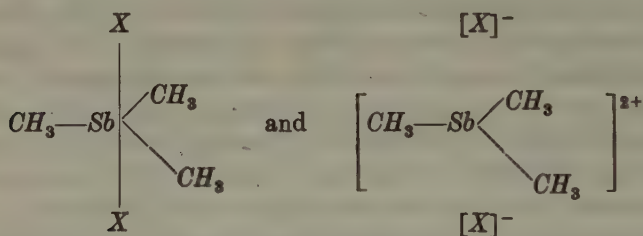
1) Gregg et al., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 852.

2) Pauling and Huggins, Z. Kristallogr. **87** (1934) 205.

between the lengths of the bonds  $Sb-Cl$ ,  $Sb-Br$  and  $Sb-I$  are the same as those between the lengths of the same bonds in the trihalides and those between the respective pairs of ionic radii:

	$(CH_3)_3SbX_2$	$SbX_3$	Ionic Radii	
$Sb-Cl$	2.49	2.37	$Cl^-$	1.81
	.14	.15		.14
$Sb-Br$	2.63	2.52	$Br^-$	1.95
	.25	.23		.25
$Sb-I$	2.88	2.75	$I^-$	2.20

Secondly, comparison of columns (4) and (5) shows that the distance between adjacent halogen atoms is always less than twice the ionic radius of the halogen. We must therefore conclude that the bonds between the antimony and halogen atoms in these compounds are intermediate in nature between electron-pair and ionic bonds, i. e. that in the crystal the compounds  $(CH_3)_3SbX_2$  exist in a form intermediate between the two extremes:



Their properties are consistent with this view, the symmetrical dihalides being, for example, very weak electrolytes. It is interesting to note that the dihydroxide is also a very weak electrolyte and probably has a similar type of structure. The intermediate compounds  $(CH_3)_3SbX(OH)$ , however, are strong electrolytes which suggests that these unsymmetrical derivatives should be formulated as substituted stibonium hydroxides,  $[(CH_3)_3SbX]^+OH^-$ .

The author is indebted to the Department of Scientific and Industrial Research for a Senior Research Award.

### Summary.

The structure of the compounds  $(CH_3)_3SbX_2$  (where  $X$  is  $Cl$ ,  $Br$  or  $I$ ) is described. They crystallise in the hexagonal system, space group  $C 6_2c$ , with 2 molecules per unit cell and cell dimensions:



	<i>a</i>	<i>c</i>
Dichloride	7.27	8.44 Å
Dibromide	7.38	8.90
Di-iodide	7.53	9.59

The lengths of the bonds  $Sb-X$  are: —  $Sb-Cl$ , 2.49,  $Sb-Br$ , 2.63, and  $Sb-I$ , 2.88 Å, considerably greater than those found in the trihalides  $SbX_3$  by electron diffraction. The compounds should therefore be regarded as existing in the crystal in a state intermediate between the 5-covalent molecule  $(CH_3)_3SbX_2$ , in which the halogen atoms are symmetrically disposed on opposite sides of a planar  $Sb(CH_3)_3$  group, and the ionic form  $X^- [Sb(CH_3)_3]^{2+} X^-$ . The quasi-ionic nature of the  $Sb-X$  bonds is consistent with the rather abnormal physical and chemical properties of these compounds.

Received 26 April 1938.

## Zwillingsgesetze und regelmäßige Verwachsungen der dichtesten Kugelpackungen

Von G. Menzer, Berlin.

Bei der Beugung von Elektronen an Kristallen werden bisweilen neben den üblichen Interferenzflecken, die dem reziproken Gitter des Kristalls entsprechen, sogenannte »irrationale Punkte« beobachtet. Dabei muß man zwei Typen solcher Punkte unterscheiden: erstens Punkte, die im reziproken Gitter wirklich irrationale Koordinaten haben; zweitens Punkte mit gebrochenen, jedoch streng rationalen Koordinaten. Die erste Gruppe fand in den Untersuchungen von M. v. Laue<sup>1)</sup> eine erschöpfende Erklärung. Die zweite Gruppe beruht auf einer Verzwillingung, deren Dimensionen z. T. in atomare Größenordnungen hinabreichen. In der nächstfolgenden Arbeit wird der Aufbau dünner Metallfolien aus Zwillingsgittern beschrieben. Die vorliegende Untersuchung soll dazu die theoretischen Grundlagen liefern. Da die untersuchten Metalle (*Ni*, *Ag*) kubisch-flächenzentrierte Gitter besitzen, Nickel außerdem eine hexagonale dichteste Kugelpackung als Modifikation aufweist, erstreckt sich die theoretische Betrachtung nur auf dichteste Kugelpackungen. Lediglich der erste Teil geht etwas über diesen Rahmen hinaus, um auch als Grundlage für weitere Untersuchungen auf dem Gebiet dünner Metallfolien zu dienen.

Über Zwillingsgitter liegt bereits eine sehr umfangreiche Literatur vor. Genannt seien hier nur drei Arbeiten, deren Ergebnisse sich z. T. mit den Ergebnissen dieser Untersuchung decken.

Über die Folge von (111)-Netzebenen an der Grenze zweier nach (111) verzwillingter kubisch-flächenzentrierter Gitter (s. Teil II) haben G. Aminoff und B. Broomé<sup>2)</sup> berichtet. Von G. Friedel stammt eine ausführliche Untersuchung über das zwei Zwillingsgittern gemeinsame Übergitter und die Definition der Ordnungszahl  $q$  eines Zwillingsgitters<sup>3)</sup>. Die Betrachtungen Friedels haben für einfache Translationsgitter neuerdings in einer Arbeit von I. Schaake<sup>4)</sup> eine Weiterentwicklung erfahren, die bezüglich des einfachen kubischen Gitters etwa dem Abschnitt A

1) M. v. Laue, Ann. Physik **26** (1936) 55; **29** (1937) 211.

2) G. Aminoff und B. Broomé, Z. Kristallogr. **80** (1931) 355.

3) G. Friedel, Leçons de Cristallographie. Paris 1926, S. 250. Der Ausdruck »Ordnungszahl  $q$ « rührt von J. Leonhardt, Fortschr. Mineral. **14** (1929) 49 her; Friedel nennt diese Größe »l'indice  $I$  de macles«.

4) I. Schaake, Z. Kristallogr. **98** (1937) 143, 211.

dieser Mitteilung entspricht. Wenn ich trotzdem den Abschnitt A zum Abdruck bringe, so hat das folgende Gründe:

1. Die im wesentlichen auf zahlentheoretischer Grundlage aufgebaute Arbeit von I. Schaaake gibt Auskunft über mögliche Zwillingsgesetze, über die Belastung von parallelen Netzebenen und Gittergeraden in zwei verzwilligten Gittern und damit über die Koinzidenz von Punkten des reziproken Gitters, d. h. die Bestimmung der Interferenzflecke, die beiden Gittern gemeinsam sind. — Die vorliegende Untersuchung bezweckt nur eine analytisch-geometrische Koordinatentransformation der Punkte des einen Zwillingsindividuums auf die Koordinatenachsen des anderen. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, ein beiden Individuen gemeinsames Übergitter einzuführen, das mit Friedels Übergitter nicht die gleichen Koordinatenachsen hat. Die von I. Schaaake gebrachten Resultate ergeben sich dann zwangsläufig. Der Zahlentheorie wird eine untergeordnete Rolle zugewiesen.

2. Die analytisch-geometrische Darstellung erlaubt einen einfachen Übergang zu dem raumzentrierten und dem flächenzentrierten Gitter.

3. In der Arbeit von I. Schaaake ist die zahlentheoretische Behandlung der Besetzung paralleler Gittergeraden beider Individuen nicht konsequent durchgeführt. Dieser Mangel wirkt sich in einer Unsicherheit der Aussagen über alle mit der Ordnungszahl  $q$  zusammenhängenden Gittergrößen aus, und er ist es wohl auch, der zum Verzicht auf eine anschauliche Definition der Ordnungszahl führt. Die Besetzung der Gittergeraden des einen Individuums, die mit den Koordinatenachsen des anderen zusammenfallen, ist jedoch für die Zellengröße des gemeinsamen Übergitters und damit für Untersuchungen über Zwillingsgitter von größter Bedeutung.

## I. Teil.

### Transformation des einen kubischen Zwillingsgitters auf die Koordinatenachsen des anderen.

#### A. Einfaches kubisches Gitter $\Gamma_c$ .

##### 1. Transformationsgleichungen.

Es seien die Gitter  $G$  und  $G'$  in Zwillingsstellung zueinander. Das bedeutet, daß  $G'$  in  $G$  übergeführt werden kann entweder durch Spiegelung an einer gemeinsamen Ebene  $(hkl)$  oder durch Drehung um  $180^\circ$  um eine gemeinsame Kante  $[uvw]$ , die senkrecht auf  $(hkl)$  steht und somit die gleichen Indizes  $u = h$ ,  $v = k$ ,  $w = l$  hat; die drei Indizes sind immer teilerfremd.

Da das einfache Gitter (und ebenso die später zu behandelnden raum- und flächenzentrierten Gitter) Symmetriezentren besitzen, ist es vollkommen gleichgültig, ob man als Zwillingselement die Zwillingsachse  $[uvw]$  oder die Zwillingsenebene  $(hkl)$  anwendet. Gehen im ersten Fall die Punkte  $x', y', z'$  des Gitters  $G'$ , bezogen auf dessen Koordinatenachsen  $X', Y', Z'$ , in die auf das Koordinatensystem  $G(X, Y, Z)$  bezogenen Größen  $x, y, z$  über, so lauten die Koordinaten im zweiten Fall  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ . Aus äußeren Gründen (Erhaltung des rechtshändigen Koordinatensystems in beiden Gittern) wurde für die Transformationsgleichungen als Zwillings-element die Zwillingsachse gewählt.

Die Größen  $x', y', z'$  sind ganze, positive oder negative Zahlen; die transformierten Koordinaten brauchen es nicht zu sein.

Bezeichnet man mit  $\xi_x, \xi_y, \xi_z$  die Winkel zwischen der Kante  $[uvw]$  und den Koordinatenachsen  $X, Y, Z$  bzw.  $X', Y', Z'$ , so ist definitionsgemäß  $u:v:w = \cos \xi_x : \cos \xi_y : \cos \xi_z$  und wegen  $\sum \cos^2 \xi_x = 1$

$$\cos \xi_x = \frac{u}{\sqrt{\sum u^2}}, \dots, \sum u^2 = u^2 + v^2 + w^2.$$

Die Zwillingsachse ist in bezug auf die Koordinatensysteme zweizählige Drehungsachse; daher ist

$$\cos XX' = \cos 2 \xi_x = \frac{u^2 - v^2 - w^2}{\sqrt{\sum u^2}}, \dots$$

Die Winkel zwischen den übrigen Koordinatenachsen lassen sich leicht berechnen aus:

$$\cos XY' = \cos YX' = 2 \cos \xi_x \cdot \cos \xi_y, \dots$$

Dann lauten die Koordinaten der Punkte  $x', y', z'$ , bezogen auf die Koordinatenachsen  $X, Y, Z$ :

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sum u^2} \{ (u^2 - v^2 - w^2) x' + 2uvy' + 2uwz' \} \\ y &= \frac{1}{\sum u^2} \{ 2uvx' + (-u^2 + v^2 - w^2) y' + 2vwz' \} \\ z &= \frac{1}{\sum u^2} \{ 2uwx' + 2vwy' + (-u^2 - v^2 + w^2) z' \}. \end{aligned} \quad (1)$$

In vielen Fällen lassen sich die Transformationsgleichungen vorteilhafter in der Form verwenden:

$$\begin{aligned} x &= -x' + \frac{2u}{\sum u^2} (ux' + vy' + wz') \\ y &= -y' + \frac{2v}{\sum u^2} (ux' + vy' + wz') \\ z &= -z' + \frac{2w}{\sum u^2} (ux' + vy' + wz'). \end{aligned} \quad (2)$$



Wird ein Index gleich Null, so ändert die entsprechende Koordinate bei der Transformation nur ihr Vorzeichen.

Die Gleichungen (1) und (2) gelten auch, wenn in ihnen die gestrichenen und die ungestrichenen Koordinaten vertauscht werden.

Die Gleichungen sind berechnet für den Fall, daß die Zwillingsachse eine Drehungsachse ist und durch den gemeinsamen Koordinatenursprung geht. Beim reziproken Gitter ist das stets der Fall. Für primäre Gitter kann die Zwillingsachse jedoch auch Schraubenachse sein; ebenso kann eine Zwillingsebene als Gleitspiegelebene auftreten. Dabei können als Schraubungs- oder Gleitkomponente auch Größen erscheinen, die mit den Identitätsperioden des Gitters nicht in einem rationalen Zusammenhang stehen. Es besteht jedoch kein Grund, sich mit diesen Fragen theoretisch zu beschäftigen, solange es keine experimentelle Erfahrung darüber gibt. Liegen einmal experimentelle Beweise für das Auftreten von Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen als Zwillingselemente vor, dann können die Sätze dieses I. Teils durch Einführung einiger Konstanten leicht dem neuen Zweck angepaßt werden.

Im folgenden sind alle Strecken auf die Gitterkonstante  $a$  des primären Gitters oder  $b$  des reziproken Gitters als Einheit bezogen. Eines der verzwillingten Gitter, das Ausgangsgitter ( $G$ ) heißen soll, wird bevorzugt: auf seine, ungestrichenen, Koordinatenachsen  $X, Y, Z$  werden alle übrigen Gitter transformiert. Auch zu Koordinatenachsen der Übergitter werden die Achsen  $X, Y, Z$  gewählt. Gitter, die in Zwillingsstellung zum Ausgangsgitter stehen, werden kurz, wenn auch nicht ganz korrekt, Zwillingsgitter ( $G', \dots$ ) genannt.

## 2. Quasikubische Übergitter.

Wir wollen annehmen, daß es zwei Punkte  $x'_1 y'_1 z'_1$  und  $x'_2 y'_2 z'_2$  des Gitters  $G'$  gibt, die auf einer Geraden parallel der  $Z$ -Achse des Gitters  $G$  im Abstand  $q_z$  voneinander liegen. Dann lauten die Koordinaten der beiden Punkte im System  $G$   $x_1 y_1 z_1$  und  $x_1 y_1 z_2$ . Setzen wir  $x'_2 - x'_1 = x', \dots$ , so folgt aus (1)

$$\begin{aligned} (2u^2 - \Sigma u^2)x' + 2uvy' + 2uwz' &= 0 \\ 2uvx' + (2v^2 - \Sigma u^2)y' + 2vwz' &= 0 \\ 2uwx' + 2vwy' + (2w^2 - \Sigma u^2)z' &= q_z. \end{aligned} \quad (3)$$

Die Auflösung der Gleichung gibt

$$x' = \frac{2uw}{\Sigma u^2} q_z, \quad y' = \frac{2vw}{\Sigma u^2} q_z, \quad z' = \frac{2w^2}{\Sigma u^2} q_z - q_z \quad (4)$$

oder

$$q_z = x' \frac{\Sigma u^2}{2uw} = y' \frac{\Sigma u^2}{2vw} = z' \frac{\Sigma u^2}{2w^2 - \Sigma u^2}. \quad (5)$$

Aus (4) folgt:

$$x' : y' : z' = u : v : \frac{2w^2 - \Sigma u^2}{2w},$$

d. h.

$$x' = n \cdot u, \quad y' = n \cdot v \quad (6a, b)$$

$$z' = \frac{nw}{2} - \frac{n(u^2 + v^2)}{2w}. \quad (6c)$$

Wäre  $n$  ein Bruch mit dem Nenner  $r$ , so müßte nicht nur  $u$  und  $v$  und daher  $u^2 + v^2$ , sondern auch  $w$  durch  $r$  teilbar sein, weil  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  ganze Zahlen sind. Die Indizes sind jedoch teilerfremd. Daher muß  $n$  eine ganze Zahl sein.

Aus (5) und (6) folgt

$$q_s = \frac{\Sigma u^2}{2w} \cdot n = \frac{nw}{2} + \frac{n(u^2 + v^2)}{2w} \quad (7)$$

und hieraus mit (6c):

$$q_s + z' = nw = \text{ganze Zahl},$$

also auch

$$q_s = \text{ganze Zahl}.$$

Liegt zwischen  $x'_1 y'_1 z'_1$  und  $x'_2 y'_2 z'_2$  kein weiterer Punkt, so sind  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  die kleinsten möglichen Abstandskomponenten der gegebenen Richtung. Für diesen Fall muß in den Gleichungen (4) der Ausdruck  $2wq_s/\Sigma u^2$  den kleinsten möglichen ganzzahligen Wert annehmen. Für den Fall, daß  $\Sigma u^2$  und  $w$  teilerfremd sind, ist daher

$$\begin{aligned} q_s &= \Sigma u^2 \text{ für ungerade } \Sigma u^2 \\ q_s &= \frac{1}{2} \Sigma u^2 \text{ für gerade } \Sigma u^2; \end{aligned} \quad (8)$$

haben  $\Sigma u^2$  und  $w$  einen gemeinsamen, ungeraden Teiler  $w^*$ , so wird

$$\begin{aligned} q_s &= \frac{1}{w^*} \Sigma u^2 \text{ für ungerade } \Sigma u^2 \\ q_s &= \frac{1}{2w^*} \Sigma u^2 \text{ für gerade } \Sigma u^2. \end{aligned} \quad (9)$$

$\Sigma u^2$  könnte nur dann durch  $4^n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) teilbar sein, wenn alle Indizes gerade, also nicht teilerfremd wären. Daher kann  $\Sigma u^2$  unter allen geraden Zahlen  $2^m$  nur die Zahl 2 als Teiler haben; folglich ist

$$q_s \text{ stets ungerade.}$$

Ist ein Index, z. B.  $w$ , gleich Null, so folgt aus der letzten Gleichung (5)

$$q_s = -z'.$$

Der kleinste ganzzahlige Wert für  $z'$  ist 1. Daher gilt für alle Zwillingsgesetze nach  $[uv0]$ , einschließlich  $[110]$  und  $[100]$ ,

$$q_s = 1. \quad (10)$$

Die Gleichungen (3) bis (10) zeigen, daÙ im Koordinatensystem  $G$  die Punkte des Gitters  $G'$  in Richtung der  $Z$ -Achse eine Identitätsperiode haben, die das  $q_z$ -fache der einfachen Gitterperiode ist. Ganz analoge Gleichungen können natürlich auch für die  $X$ - und die  $Y$ -Richtung abgeleitet werden.

Hat  $\Sigma u^2$  mit keinem der drei Indizes  $u$ ,  $v$ ,  $w$  einen gemeinsamen Teiler und ist kein Index gleich Null, so gilt wie in (8)

$$\begin{aligned} q_x = q_y = q_z = q = \Sigma u^2 & \text{ für ungerade } \Sigma u^2 \\ q_x = q_y = q_z = q = \frac{1}{2}\Sigma u^2 & \text{ für gerade } \Sigma u^2. \end{aligned} \quad (11)$$

In diesen Fällen läÙt sich im Gitter  $G'$  eine Zelle angeben, die parallel allen drei Koordinatenachsen des Systems  $G$  die gleiche Identitätsperiode  $q$  hat. Die Identitätszelle<sup>1)</sup> hat also die Form eines Würfels, aber (von  $q = 1$  abgesehen) nicht die kubische Symmetrie. Daher soll die Zelle als quasi-kubisch bezeichnet werden.

Gibt es jedoch für  $\Sigma u^2$  und einen oder mehrere der Indizes  $u$ ,  $v$ ,  $w$  gemeinsame ungerade Teiler, so brauchen nach (9)  $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$  nicht einander gleich zu sein. Dann ist auch die Identitätszelle kein Würfel. Um Näheres über die Form dieser Zellen aussagen zu können, müssen wir die Frage nach der Natur der ungeraden Zahlen  $w^*$  stellen.  $\Sigma u^2$  ist dann durch  $w^*$  teilbar, wenn  $u^2 + v^2$  ein Vielfaches von  $w^*$  ist. Wir brauchen also nur die ungeraden Teiler von  $u^2 + v^2$  zu bestimmen.

Im Ausdruck  $u^2 + v^2$  können entweder beide Quadrate ungerade oder gerade sein, oder eines der beiden Quadrate ist gerade, das andere ungerade. Es sind also drei Fälle zu unterscheiden:

1.  $u^2 + v^2 = (2n_1 + 1)^2 + (2n_2 + 1)^2 = 8n + 2$ ;
2.  $u^2 + v^2 = (2n_1 + 1)^2 + (2n_2)^2 = 4n + 1$ ;
3.  $u^2 + v^2 = (2^m n_1)^2 + (2^m n_2)^2 = 4^m (n_1^2 + n_2^2)$ ,  
 $= 4^m (8n + 2)$  für  $n_1$  und  $n_2$  ungerade  
 oder  $= 4^m (4n + 1)$  für gemischte  $n_1$ ,  $n_2$ ,  
 $m = 1, 2, 3, \dots, n, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$

1) Als Identitätszelle ist ein Parallelepipед bezeichnet, dessen Kanten in drei angegebenen, nichtkomplanaren Richtungen die Längen der zugehörigen Identitätsperioden haben. Die kleinste Identitätszelle mit der vollen Symmetrie des Gitters ist im Primärgitter die Elementarzelle. Die Kantenlängen der reziproken Elementarzelle sind durch die Beziehung  $(a, b, c) = 1$  definiert. Das ungestörte reziproke Gitter ist stets einfach; ein Teil seiner Punkte kann jedoch ausgelöscht sein. Für die übrigbleibenden Punkte ergibt sich ein Gitter mit größeren Identitätsperioden. In diesem Fall ist die kleinste Identitätszelle größer als die reziproke Elementarzelle (s. auch S. 392).

Alle  $u^2 + v^2$  können also nur durch ungerade Zahlen  $w^*$  von der Form  $4n + 1$  geteilt werden. Nun ist aber

$$w^* = P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2} \cdot P_3^{n_3} \cdot \dots, \quad (12)$$

worin  $P_i$  ungerade Primzahlen,  $n_i$  ganze Zahlen 0, 1, 2, ... sind. Primzahlen können die Form  $4n + 1$  oder  $4n + 3$  haben. Das Produkt aus beliebig vielen Primzahlen der ersten Art ist stets wieder von der Form  $4n + 1$ . Zur gleichen Form gehören auch Produkte aus einer geraden Anzahl von Primzahlen der Form  $4n + 3$ . Ist aber  $w^*$  nicht durch eine bestimmte Primzahl teilbar, so kann es auch nicht durch ein Produkt dieser Primzahl mit einer anderen oder durch eine höhere Potenz der Primzahl teilbar sein. Daher müssen in (12) sämtliche Primzahlen von der Form  $4n + 1$  sein, also

$$P_i = (1), 5, 13, 17, 29, \dots \quad (13)$$

Es können ferner nicht zwei Indizes den gleichen Teiler  $w^*$  haben wie  $\Sigma u^2$ , denn sonst müßte auch der dritte Index durch  $w^*$  teilbar sein.

Je nachdem, ob ein Index oder zwei oder drei Indizes gemeinsame Teiler mit  $\Sigma u^2$  haben, sind folgende Fälle möglich:

1. Nur ein Index (etwa  $w$ ) hat mit  $\Sigma u^2$  einen Teiler  $w^*$  gemeinsam. Es ist dann  $q_x = q_y = q$  und  $q_z = q/w^*$ . Die Identitätszelle ist quasitetragonal. Setzt man die Anzahl von  $w^*$  solcher Zellen längs der Z-Achse aneinander, so erhält man eine übergeordnete quasikubische Zelle. Praktisch dürften nur Zwillingsgesetze mit  $w^* = 5$  (also  $w = 5, 10, \dots$ ), vielleicht noch mit  $w^* = 13$  oder 17 in Betracht kommen. Am wahrscheinlichsten sind die Gesetze nach [125], [135], [245], [345].

In diese Gruppe gehören auch die viel wichtigeren Gesetze nach [uv0], denn man kann  $q = w^*$  als Teiler von Null auffassen. Die Identitätszelle ist stets quasitetragonal mit  $q_z = 1$ ; von den übrigen Indizes kann keiner mit  $\Sigma u^2$  einen ungeraden Teiler gemeinsam haben. Entsprechendes gilt für die Gesetze nach [u0w] und [0vw].

2. Zwei Indizes (etwa  $v$  und  $w$ ) haben mit  $\Sigma u^2$  gemeinsame Teiler  $v^*$  und  $w^*$ . Dann ist  $q_x = q$ ,  $q_y = q/v^*$ ,  $q_z = q/w^*$ . Es liegt eine quasirhombische Identitätszelle vor, die noch eine Identitätsperiode mit der quasikubischen Zelle gemeinsam hat. Die Zwillingsgesetze mit kleinsten Indizes sind: [1 · 5 · 13], [5 · 13 · 14], [5 · 14 · 17], also praktisch sämtlich nicht zu erwarten.

3. Jeder der drei Indizes hat mit  $\Sigma u^2$  gemeinsame Teiler  $u^*$ ,  $v^*$ ,  $w^*$ . Es ist  $q_x = q/u^*$ ,  $q_y = q/v^*$ ,  $q_z = q/w^*$ . Die Identitätszelle ist ebenfalls quasirhombisch und unterscheidet sich von der vorhergehenden nur



dadurch, daß ihre Identitätsperioden sämtlich Bruchteile von  $q$  sind. Die einfachste quasirhombische Zelle dieser Art bilden Zwillinge nach  $[20 \cdot 39 \cdot 17]$  mit  $\Sigma u^2 = 2210$ ,  $q = 1105$ ,  $q_x = 221$ ,  $q_y = 85$ ,  $q_z = 65$ !

### 3. Gemeinsame Punkte zweier Zwillingsgitter.

Zwei Kristallindividuen, die sich in Zwillingsstellung zueinander befinden, können, von der Verwachsungsfläche abgesehen, keine gemeinsamen, von Atomen besetzten Gitterpunkte haben. Dagegen überlagern sich die reziproken Gitter der Zwillingsindividuen im gleichen Raum. Für Probleme der Verwachsungsfläche und der reziproken Gitter hat daher die Frage nach den gemeinsamen Punkten zweier sich durchdringender Gitter eine praktische Bedeutung.

Diejenigen Punkte  $x'y'z'$  des Gitters  $G'$  sind gleichzeitig Punkte des Gitters  $G$ , denen nach (2) ganzzahlige  $xyz$  entsprechen. Für sie müssen alle drei Ausdrücke

$$\frac{2u}{\Sigma u^2}(ux' + vy' + wz'), \dots$$

ganze Zahlen sein. Dazu muß  $ux' + vy' + wz'$  ein ganzes Vielfaches von  $\Sigma u^2/2u$ ,  $\Sigma u^2/2v$  und  $\Sigma u^2/2w$  werden. Weil  $u$ ,  $v$ ,  $w$  teilerfremd sind, ergibt sich hieraus die Bedingung:

$$ux' + vy' + wz' = n \cdot \Sigma u^2/2 = n' \cdot q, \quad (14)$$

worin  $\pm n = 0, 1, 2, \dots$  für gerade  $\Sigma u^2$ ,  $\pm n = 0, 2, 4, \dots$  für ungerade  $\Sigma u^2$  und  $\pm n' = 0, 1, 2, \dots$  ist. Nun ist aber  $ux' + vy' + wz' = n'$  die Gleichung sämtlicher identischer Netzebenen, die der Zwillingsebene ( $uvw$ ) parallel sind;  $n'$  gibt die Reihenfolge der Netzebenen an, vom Koordinatenursprung aus gerechnet. Dann besagt (14), daß in jeder  $q$ -ten Netzebene ( $uvw$ ) alle Punkte  $x'y'z'$  auch im ungestrichenen System ganzzahlige Koordinaten haben, also mit Punkten des Gitters  $G$  zusammenfallen. Auf allen dazwischen liegenden Netzebenen kommen keine Punkte der beiden Gitter zur Deckung.

Die Anzahl koinzidierender Punkte beider Gitter verhält sich daher zur Gesamtzahl der Punkte eines jeden Gitters wie  $1 : q$ . Diese Beziehung liegt Friedels Definition der Ordnungszahl eines Zwillings zugrunde. Die Definition gilt uneingeschränkt nicht nur für das einfache, sondern auch für das raumzentrierte und das flächenzentrierte kubische Gitter (vgl. Kap. 5 und 8).

### 4. Zwillingsgesetze, die zu Gittern gleicher Lage führen.

Es sei  $[u_1v_1w_1]$  eine Zwillingsachse, die das Gitter  $G$  in die Zwillingsstellung  $G'$  bringt. Dann erhebt sich die Frage, ob es eine zweite, beiden

Gittern gemeinsame Zwillingsachse  $[u_2v_2w_2]$  gibt, die das Gitter  $G$  in ein, sich mit  $G'$  deckendes, Gitter  $G''$  überführt. Eine Antwort kann aus den Gl. (4) erhalten werden; die Ableitung ist jedoch langwierig und unübersichtlich. Deshalb wählen wir einen Weg, der auf Symmetriebeziehungen beruht<sup>1)</sup>.

Es gilt in der Symmetriellehre der Satz, daß senkrecht zu zwei zweizähligen Drehungsachsen, die sich unter dem Winkel  $\pi/n$  schneiden, eine  $n$ -zählige Drehungsachse steht, daß also jede der zweizähligen Achsen in der ihnen gemeinsamen Ebene sich immer wieder nach einem Winkel von  $2\pi/n$  wiederholt. Zwillingsachsen sind für den Gesamtzwilling zweizählige Drehungsachsen; also gilt auch für sie der erwähnte Satz. Die  $n$ -zählige Drehungsachse ist keine Zwillingsachse; sie kann daher nur eine beiden Zwillingsindividuen gemeinsame Symmetrieachse sein, also im kubischen Gitter eine 4-, 3- oder 2-zählige Drehungsachse. Bezeichnen wir mit  $u_0v_0w_0$  die Indizes einer solchen Achse, so folgen die Indizes der senkrecht darauf stehenden Zwillingsachsen, bei Berücksichtigung der Winkel zwischen ihnen, aus der Gleichung  $uu_0 + vv_0 + ww_0 = 0$ . In der Tabelle I sind die Indizes der Zwillingsachsen, die zu Gittern gleicher Lage führen, zusammengestellt.

Tabelle I.

Drehungsachse $[u_0v_0w_0]$			Zwillingsachsen	$\Sigma u^2$
1a)	$A_4$	[001]	$[uv0], [v\bar{u}0]$	$u^2 + v^2$
b)			$[u + v, v - u, 0], [u - v, v + u, 0]$	$2(u^2 + v^2)$
2)	$A_3$	[111]	$[u, v, -(u + v)], \emptyset$	
	oder	[111]	$[(u + v), u, v], [\bar{u}, v, -(u + v)], [\bar{v}, -(u + v), u]$	
3a)	$A_2$	[110]	$[u\bar{u}v]$	$2u^2 + v^2$
b)			$[\bar{v}, v, 2u]$	$2(2u^2 + v^2)$
3a)	oder	[110]	$[uuv]$	$2u^2 + v^2$
b)			$[v, v, 2\bar{u}]$	$2(2u^2 + v^2)$

Nach 1b und 3b gibt es Zwillingsgesetze mit geradem  $\Sigma u_2^2$ , die das Gitter in die gleiche Lage bringen wie gewisse Gesetze mit ungeradem  $\Sigma u_1^2 = \frac{1}{2} \Sigma u_2^2$ . Solche Zwillingsgesetze sind:

1b:	$u_2v_1w_2$	110	310	510	530	...
	$\Sigma u_2^2$	2	10	26	34	
	$\Sigma u_1^2$	1	5	13	17	
	$u_1v_1w_1$	010	120	230	140	
3b:	$u_2v_2w_2$	110	112	114 ..	110	112 .. 332
	$\Sigma u_2^2$	2	6	18	2	6 22 34 22
	$\Sigma u_1^2$	1	3	9	1	3 11 17 11
	$u_1v_1w_1$	001	111	221	001	111 113 223 113

1) S. auch J. W. Evans, Z. Kristallogr. 52 (1913) 354, sowie I. Schaaake, a. a. O. S. 151.

B. Raumzentriertes kubisches Gitter  $I''_c$ .

## 5. Koinzidierende Punkte der verzwilligten Gitter.

Im raumzentrierten Gitter treten zu den ganzzahligen Punkten  $x'y'z'$  des einfachen Gitters noch Punkte mit den Koordinaten  $x' + \frac{1}{2}$ ,  $y' + \frac{1}{2}$ ,  $z' + \frac{1}{2}$ . Die Gleichungen (2) gehen für die raumzentrierenden Punkte über in:

$$x = -x' + \frac{1}{2} + \frac{2u}{\Sigma u^2}(ux' + vy' + wz' + \frac{1}{2}\Sigma u), \dots \quad (15)$$

$$\Sigma u = u + v + w.$$

Für ungerade  $\Sigma u$  liegen alle raumzentrierenden Punkte auf halbzahligen Netzebenen<sup>1)</sup>

$$ux' + vy' + wz' + \frac{1}{2}\Sigma u = (2n + 1)/2, \quad n = \text{ganze Zahl.}$$

Für gerade  $\Sigma u$  befinden sich sämtliche Punkte des raumzentrierten Gitters auf ganzzahligen Netzebenen.

Das Produkt  $u\Sigma u/\Sigma u^2$  in (15) ist niemals halbzahlig, weil  $\Sigma u$  und  $\Sigma u^2$  beide gerade oder beide ungerade sind. Ein raumzentrierender Punkt des Gitters  $G'$  kann daher niemals mit einem ganzzahligen Punkt des Gitters  $G$  koinzidieren. Dagegen kann ein raumzentrierender Punkt des einen Gitters mit einem raumzentrierenden Punkt des anderen zusammenfallen. Es braucht das gesamte Produkt in (15) nur eine ganze Zahl zu werden; dann wird, mit Berücksichtigung des zu (14) Gesagten:

$$ux' + vy' + wz' + \frac{1}{2}\Sigma u = n \cdot \Sigma u^2/2u = n' \cdot q.$$

Bei geradem  $\Sigma u$  ist  $n'$  ganzzahlig, d. h. die raumzentrierenden Punkte kommen wie die Punkte des einfachen Gitters nur auf jeder  $q$ -ten Netzebene ( $uvw$ ) zur Deckung. Bei ungeradem  $\Sigma u$  wird dagegen  $n' = \frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ , ... ein ungerades Vielfaches von  $\frac{1}{2}$ ; die raumzentrierenden Punkte beider Gitter koinzidieren dann auch auf halbzahligen Netzebenen mit den Ordnungszahlen  $\frac{1}{2}(2n + 1)q$ . Das Verhältnis der gemeinsamen Punkte zur Gesamtzahl der Punkte eines Gitters ist in beiden Fällen wie beim einfachen Gitter  $1:q$ .

## 6. Orthogonales Übergitter.

Wir sahen eben, daß die raumzentrierenden Punkte des Zwillingsgitters  $G'$  niemals mit ganzzahligen Punkten des Ausgangsgitters  $G$  zur Deckung kommen. Das bedeutet aber, weil die Koordinatenachsen des Gitters  $G$  nur ganzzahlige Punkte enthalten, daß die Perioden  $q_x$ , ...

1) Ganzzahlige Netzebenen gehorchen der Gleichung  $ux + vy + wz = D$ ,  $u, v, w, D$  ganze Zahlen; hierher gehören z. B. alle Netzebenen des einfachen Gitters. Bei halbzahligen Netzebenen ist  $D$  ein ungerades Vielfaches von  $\frac{1}{2}$ .

parallel den Koordinatenachsen durch die Raumzentrierung keine Veränderung gegenüber dem einfachen Gitter erfahren.

### 7. Das Translationsgitter des Übergitters.

Ist  $x'_q, y'_q, z'_q$  ein Punkt des Gitters  $G'$ , dessen Koordinaten im System  $G$   $q_x, q_y, q_z$  sind, so entspricht dem raumzentrierenden Punkt  $\frac{x'_q}{2}, \frac{y'_q}{2}, \frac{z'_q}{2}$  im System  $G$  das Raumzentrum  $\frac{q_x}{2}, \frac{q_y}{2}, \frac{q_z}{2}$  einer Zelle des orthogonalen Übergitters. Die quasikubischen usw. Zellen eines raumzentrierten Zwillingsgitters sind also ebenfalls raumzentriert. Weil  $q_x, q_y, q_z$  stets ungerade Zahlen sind, so bedingt ein raumzentriertes orthogonales Übergitter mit den Konstanten  $q_x, q_y, q_z$  auch die Raumzentrierung des quasikubischen Gitters mit der Konstanten  $q$ .

### C. Flächenzentriertes kubisches Gitter $\Gamma_c$ .

#### 8. Koinzidierende Punkte der verzwilligten Gitter.

Das flächenzentrierte Gitter enthält neben ganzzahligen Punkten  $[[x' y' z']]$  noch drei Scharen identischer Punkte:

$$[[x' + \frac{1}{2}, y' + \frac{1}{2}, z']], [[x' + \frac{1}{2}, y', z' + \frac{1}{2}]] \text{ und } [[x', y' + \frac{1}{2}, z' + \frac{1}{2}]].$$

Die Gleichungen (2) nehmen für die flächenzentrierenden Punkte der ersten Schar die Form an:

$$\begin{aligned} x &= -x' + \frac{1}{2} + u \cdot f \\ y &= -y' + \frac{1}{2} + v \cdot f \\ z &= -z' + w \cdot f, \quad f = \frac{2}{\sum u^2} \left( u x' + v y' + w z' + \frac{u+v}{2} \right); \end{aligned} \quad (16)$$

den übrigen Punkten entsprechen ähnliche Gleichungen mit  $\frac{1}{2}(v+w)$  und  $\frac{1}{2}(w+u)$  in  $f$ .

Von den Größen  $u+v, \dots$  sind bei gemischten Indizes zwei ungerade, eine gerade; sie sind sämtlich gerade, wenn alle Indizes ungerade sind. Im letzten Falle sind die Klammerausdrücke in (16) ganzzahlig, d. h. alle flächenzentrierenden Punkte liegen mit den ganzzahligen Punkten  $[[x' y' z']]$  auf ganzzahligen Netzebenen. Bei gemischten Indizes  $uvw$  liegen nur flächenzentrierende Punkte einer Schar auf ganzzahligen Netzebenen ( $uvw$ ), die übrigen auf halbzahligen. Aus demselben Grunde wie beim raumzentrierten Gitter können auch beim flächenzentrierten Gitter niemals ein flächenzentrierender Punkt des einen Gitters mit einem ganzzahligen Punkt des anderen Gitters zusammenfallen.

Flächenzentrierende Punkte, die auf ganzzahligen Netzebenen



( $uvw$ ) liegen, koinzidieren wie die ganzzahligen Punkte nur auf Netzebenen

$$ux' + vy' + wz' = n \cdot q, \quad \pm n = 0, 1, 2, \dots$$

Punkte auf halbzahligen Netzebenen decken sich, wenn

$$ux' + vy' + wz' + \frac{u+v}{2} = \frac{\Sigma u^2}{2} \cdot n, \quad \dots$$

Hier ist die linke Seite ein ungerades Vielfaches von  $\frac{1}{2}$ . Also ist auch  $\frac{1}{2} n \Sigma u^2 = (2n' + 1)/2$ ,  $n' = 0, 1, 2, \dots$ . Daraus folgt sowohl für gerade  $\Sigma u^2 = 2q$ , als für ungerade  $\Sigma u^2 = q$ :

$$ux' + vy' + wz' + \frac{u+v}{2} = \frac{2n'' + 1}{2} \cdot q, \quad \pm n'' = 0, 1, 2, \dots;$$

die auf halbzahligen Netzebenen liegenden Punkte decken sich nur dann, wenn sie sich auf Netzebenen mit den Ordnungszahlen  $\frac{1}{2}(2n + 1) \cdot q$  befinden. Die Zahl der sich deckenden Punkte verhält sich zu der Gesamtzahl der Punkte eines Gitters auch beim flächenzentrierten Gitter wie 1:q.

## 9. Orthogonales Übergitter.

Das flächenzentrierte Gitter weist ebenso wie das raumzentrierte auf den Koordinatenachsen nur ganzzahlige Punkte auf. Es tritt daher auch hier keine Änderung der Identitätsperioden  $q_x, \dots$  gegenüber dem einfachen Gitter ein.

## 10. Das Translationsgitter des Übergitters.

Es sei angenommen, daß das Übergitter allseitig flächenzentriert ist. Dann muß es einen Punkt  $x'/2, y'/2, z'/2$  ( $\Sigma x'$  gerade) geben, der im Gitter  $G$  die Koordinaten  $q_x/2, q_y/2, 0$  hat, und zwei weitere Punkte, die  $q_x/2, 0, q_z/2$  und  $0, q_y/2, q_z/2$  entsprechen. Die Gleichungen (2) lauten unter Vertauschung der gestrichenen und ungestrichenen Koordinaten für den ersten der drei Punkte

$$\begin{aligned} x'/2 &= u \cdot f - q_x/2 \\ y'/2 &= v \cdot f - q_y/2, \quad f = \frac{u q_x + v q_y}{\Sigma u^2} \\ z'/2 &= w \cdot f \end{aligned} \quad (17)$$

Durch zyklische Vertauschung erhält man die Gleichungen für die beiden übrigen Punkte.

Ist  $\Sigma u^2$  ungerade und setzt man mit Berücksichtigung von (9)  $uq_x/q = u/u^* = U, \dots$ , so geht (17) über in

$$q_x/2 = u(U + V) - x'/2, \quad q_y/2 = v(U + V) - y'/2, \quad 0 = w(U + V) - z'/2.$$

Es lassen sich stets Zahlen  $x', y', z'$  angeben, die die Gleichungen befriedigen. Dabei müssen  $x'$  und  $y'$  ungerade,  $z'$  gerade sein; d. h. der flächen-

zentrierende Punkt  $q_x/2, q_y/2, 0$  der Zelle des Übergitters ist im Gitter  $G'$  ebenfalls ein flächenzentrierender Punkt.

Für gerade  $\Sigma u^2$  (ein Index gerade, zwei Indizes ungerade) wird aus (17):

$$x' = -q_x + u(U + V)$$

$$y' = -q_y + v(U + V)$$

$$z' = w(U + V).$$

Ist	$u$	$v$	$w$	gerade,
so wird $u(U + V)$	gerade	ungerade	gerade	
$v(U + V)$	ungerade	gerade	gerade	
$w(U + V)$	ungerade	ungerade	gerade.	

In allen Fällen müssen daher zwei der Koordinaten  $x', y', z'$  ungerade, die dritte gerade sein; das Ergebnis ist das gleiche wie für ungerade  $\Sigma u^2$ .

Damit ist bewiesen, daß die Zelle des Übergitters mit den Gitterkonstanten  $q_x, q_y, q_z$  allseitig flächenzentriert ist und desgleichen die übergeordnete quasikubische Zelle mit der Konstanten  $q$ .

## II. Teil.

### Dichteste Kugelpackungen.

#### 11. Einteilung der Kugelpackungen.

Unter dichtester Kugelpackung versteht man die Umgebung eines Punktes durch zwölf andere, die vom zentralen Punkt und von ihren nächsten Nachbarn sämtlich die gleiche Entfernung haben. Werden an

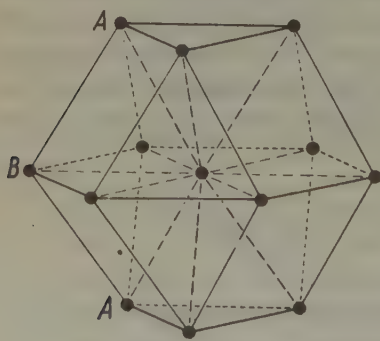


Fig. 1a.

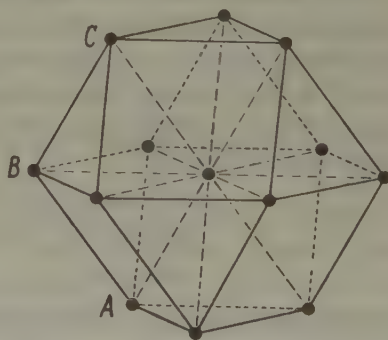


Fig. 1b.

Fig. 1. Hexagonale (1a) und kubische (1b) dichteste Kugelpackung.

die ersten dreizehn Punkte weitere Punkte angelagert, so muß für jeden Punkt mit Ausnahme der randlichen dieselbe Bedingung gelten. Es gibt zwei Möglichkeiten, dreizehn Punkte dichtest zu packen: die hexagonale (Fig. 1a) und die kubische (Fig. 1b) dichteste Kugelpackung.

Die horizontalen, mit Punkten besetzten Ebenen beider Figuren sind aus lückenlos aneinanderschlie  enden gleichseitigen Dreiecken aufgebaut, in deren Ecken sich Gitterpunkte befinden: es sind ebene hexagonale Gitter. Die hexagonale Kugelpackung besitzt nur eine Schar solcher Netzebenen, die kubische drei weitere, die in Fig. 1 durch dicke Linien umrissen sind.

Die Netzebenen einer Schar sind nicht parallel ihren Normalen gegeneinander verschoben, sondern schräg dazu. Es liegen stets Punkte einer Netzebene über Dreiecksmittelpunkten der vorhergehenden Netzebene. Bei der kubischen Packung folgen drei verschiedene Lagen der hexagonalen Netzebenen aufeinander, die in der Fig. 1b mit *A, B, C* bezeichnet sind; die Reihenfolge ist *ABCABC...* Die hexagonale Packung weist nur zwei verschiedene Lagen *A, B* auf; die Reihenfolge *ABABAB...* ist symmetrisch: jede Netzebene ist Spiegelebene.

Weniger bekannt sind die dichtesten Kugelpackungen »höherer Ordnung«, bei denen die Netzebenenfolge eine Periode von mehr als drei Netzebenen umfaßt. Für die Ordnung der Kugelpackungen, die gleich der Anzahl von Netzebenen einer Periode ist, ergibt sich folgendes Schema:

Ordnung	Netzebenenfolge	dichteste Kugelpackung
1	<i>A...</i>	unmöglich
2	<i>AB...</i>	hexagonal
3	<i>ABC...</i>	kubisch
4	<i>ABCB...</i>	} dichteste Kugelpackungen höherer Ordnung
5	<i>ABCBC...</i>	
6a	<i>ABCBCB...</i>	
6b	<i>ABCACB...</i>	
...	.....	

Die Kugelpackungen höherer Ordnung unterscheiden sich von den üblichen wesentlich dadurch, daß ihre Punkte nicht gleichwertig sind, d. h. durch Symmetrieoperationen nicht ineinander übergeführt werden können und daher auch nicht alle die gleiche Umgebung haben. Sie sind sämtlich aus Schichten der kubischen und der hexagonalen Packung aufgebaut.

Je höher die Ordnung, um so unwahrscheinlicher wird die Kugelpackung. Die »höchste Ordnung« ist die vollkommen regellose Aufeinanderfolge der drei Lagen ebener hexagonaler Gitter.

Von besonderem Interesse sind die Kugelpackungen

4. *ABCBABCBCB...* und 6a. *ABCACBABCACB...*

Beide weisen von einer durch Fettschrift ausgezeichneten Netzebene bis zur nächsten die Reihenfolge der kubischen Packung auf und kehren sie

dann um; zu Beginn der nächsten vollen Periode erfolgt die Rückumkehrung. Die fettgedruckten Netzebenen wirken als Spiegelebenen oder für die einzelnen Netzebenenpakete als Zwillings Ebenen. Die Netzebenen sind in der kubischen Kugelpackung  $\langle 111 \rangle$ -Ebenen; es handelt sich hier um das Zwillingsgesetz nach  $\langle 111 \rangle$  oder das Spinellgesetz.

Jede fettgedruckte Netzebene und die beiden sie umgebenden Netzebenen bilden eine dünne Schicht der hexagonalen Packung<sup>1)</sup>.

#### D. Kubische dichteste Kugelpackung.

##### 12. Das primäre und das reziproke Gitter der kubischen Kugelpackung.

Das Primärgitter hat, bezogen auf seine vierzähligen Achsen, die Identitätsperiode oder Gitterkonstante  $a_w$  und vier Punkte im flächenzentrierten Elementarwürfel:  $[000]$ ,  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$   $\downarrow$ .

Das reziproke Gitter ist ein Würfel mit der Gitterkonstanten  $b_w = 1/a_w$ . Es sind jedoch nur Punkte mit sämtlich geraden oder sämtlich ungeraden Koordinaten vorhanden. Das Gitter erscheint daher als ein raumzentriertes Gitter mit der Kantenlänge  $b_w^* = 2b_w$ . Wir wollen den Würfel mit der Kantenlänge  $b_w$  als Elementarzelle des reziproken Gitters bezeichnen und den Würfel mit der Identitätsperiode  $b_w^*$  Identitätszelle nennen.

##### 13. Primärgitter des Zwillings nach (111).

Für die Transformation der Zwillingsgitter (vgl. S. 381) auf die Koordinatenachsen des Ausgangsgitters werden die Formeln des I. Teils benutzt. Zunächst ist nach (8)

$$q = \Sigma u^2 = 3$$

die Identitätsperiode der quasikubischen Überzelle des Zwillingsgitters  $G'$ . Die Koordinaten seiner ganzzahligen Punkte  $m'_0, n'_0, p'_0$  lauten, bezogen auf das Ausgangsgitter, nach (2):

$$m_0 = -m'_0 + \frac{2}{3}\Sigma m'_0, \quad n_0 = -n'_0 + \frac{2}{3}\Sigma n'_0, \quad p_0 = -p'_0 + \frac{2}{3}\Sigma p'_0 \quad (18)$$

$$\Sigma m'_0 = m'_0 + n'_0 + p'_0.$$

Dazu kommen nach Kap. 10 die flächenzentrierenden Punkte

$$\begin{array}{lll} m_1 = m_0 + \frac{3}{2} & m_2 = m_0 + \frac{3}{2} & m_3 = m_0 \\ n_1 = n_0 + \frac{3}{2} & n_2 = n_0 & n_3 = n_0 + \frac{3}{2} \\ p_1 = p_0 & p_2 = p_0 + \frac{3}{2} & p_3 = p_0 + \frac{3}{2} \end{array} \quad (18a)$$

1) G. Aminoff und B. Broomé, Z. Kristallogr. 80 (1934) 370.





Identitätszellen, die im Koordinatensystem des Zwillingsgitters sämtlich ungerade Indizes besitzen:

$$h_1 = h_0 + 3, k_1 = k_0 + 3, l_1 = l_0 + 3. \quad (20a)$$

Punkte, deren gestrichene Indizes sämtlich gerade sind, liegen auf geradzahligem Netzebenen; Punkte mit nur ungeraden gestrichenen Indizes auf ungeradzahligem. Auf den Netzebenen mit den Ordnungszahlen  $D = 6n$  und  $D = 3(2n + 1)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , koinzidieren Punkte des Ausgangsgitters und des Zwillingsgitters. Ein Drittel der Gitterpunkte gehört beiden Gittern gemeinsam an.

Die quasikubische Zelle ist in Fig. 3 als Orthogonalprojektion auf die gemeinsame  $(1\bar{1}0)$ -Ebene beider Gitter dargestellt. Außer den durch große Kreise bezeichneten Punkten des Zwillingings nach  $(111)$  sind das

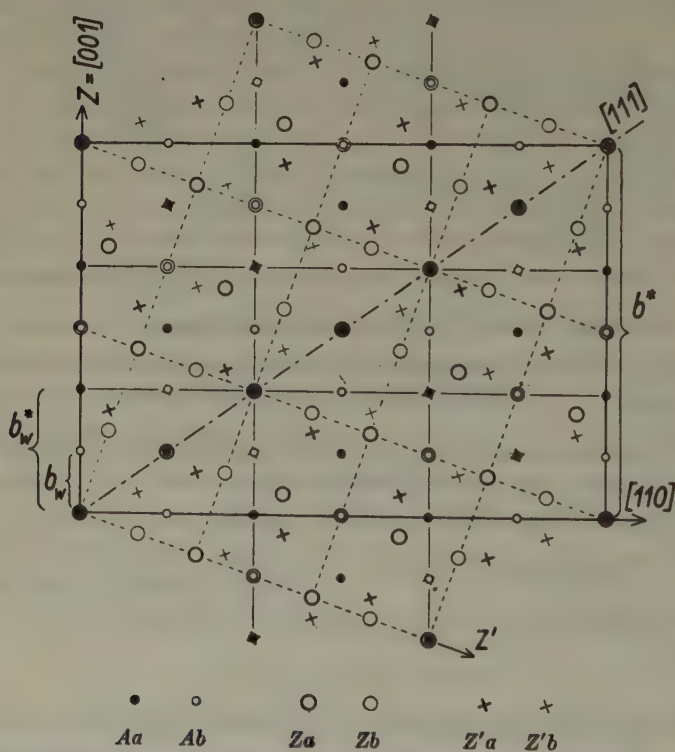


Fig. 3. Reziproke Identitätszelle der Zwillinge nach  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .  
 A: Punkte des Ausgangsgitters, Z: Punkte des Zwillingsgitters nach  $(111)$ ,  
 Z': Punkte des Zwillingsgitters nach  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Die Punkte a liegen in der Abbildungsebene, sowie in der Höhe  $2n\sqrt{2}b_w$  über und unter ihr; die Punkte b in den Höhen  $(2n+1)\sqrt{2}b_w$ .

Ausgangsgitter (kleine Kreise und Punkte) und das Zwillingsgitter nach  $\langle 111 \rangle$  (Kreuze) eingetragen.

Alles in diesem Kapitel bisher Gesagte gilt mit Ausnahme von (20) auch für die übrigen Zwillinge nach  $\langle 111 \rangle$ , nämlich für die Zwillinge nach  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$ . In  $\Sigma h'_0$  der Gleichung (20) tritt jedoch ein negatives Glied auf. Um eine Änderung von  $\Sigma h'_0$  zu vermeiden, ersetzen wir den negativen Index durch einen gleichgroßen positiven. Das ist zulässig, denn es kommt dabei nur auf eine Spiegelung des betreffenden Gitters an seiner (100)- oder (010)-Ebene oder nacheinander an beiden hinaus; in allen Fällen gelangt das Gitter mit sich selbst zur Deckung. An Stelle von (20) treten die Gleichungen:

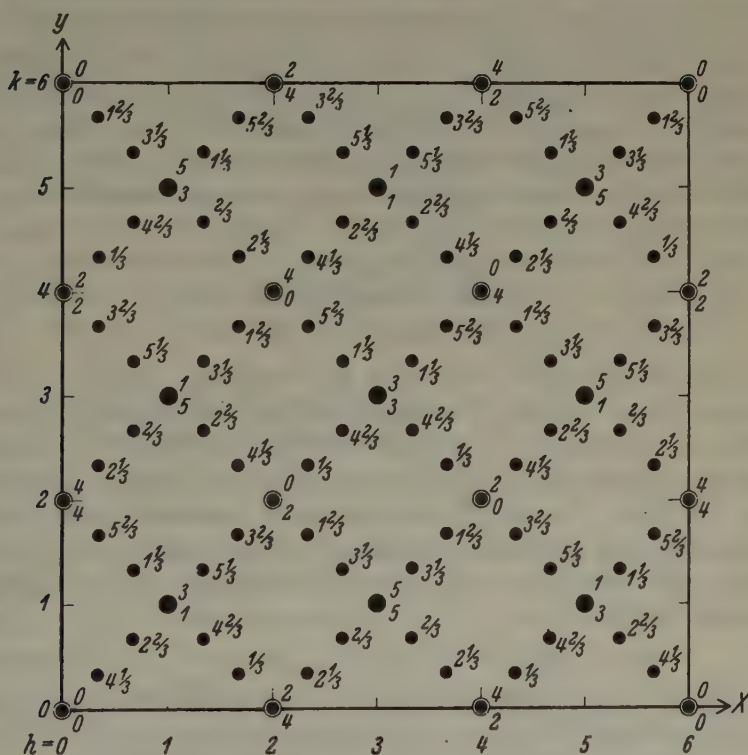


Fig. 4. Reziproke Identitätszelle der vier Zwillingsgitter nach  $\langle 111 \rangle$ . Die Zahlen geben die  $z$ -Koordinaten der Gitterpunkte in  $b_w$  als Einheit an. Sie stehen für das Zwillingsgitter nach  $(111)$  rechts unterhalb, für das nach  $(\bar{1}11)$  rechts oberhalb der Punkte. Die  $(111)$ -Zahlen, negativ genommen oder von 6 abgezogen, geben die  $z$ -Koordinaten des Zwillingsgitters nach  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , die  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Zahlen die des Zwillingsgitters nach  $(1\bar{1}1)$ . Die großen schwarzen Punkte sind zugleich Punkte des Ausgangsgitters mit  $z = 1, 3, 5$ , die umrandeten solche mit  $z = 0, 2, 4$ .





Sind die  $s$  nicht untereinander gleich, so tritt Schwächung der gebeugten Welle für  $h + k + l \neq 3n$  ein und Verstärkung für  $h + k + l = 3n$ .

Dabei ist es gleichgültig, ob die Gitterverschiebung im Zwillingsgitter oder erst nach einer weiteren Zwillingsebene in einer Schicht stattfindet, deren Gitter parallel dem Ausgangsgitter liegt. Denn es ist nach (20)

$$h + k + l = h' + k' + l'.$$

Im reziproken Gitter eines derartig gestörten Zwillings sind alle Punkte ausgelöscht, die nicht beiden Individuen gemeinsam sind.

Zum gleichen Ergebnis führt eine Kugelpackung, in der nicht nur eine Lage von Netzebenen, z. B. alle  $A$ -Flächen, sondern alle drei Lagen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  als Zwillingsebenen auftreten können, d. h. wenn die Zwillingsschichten nicht sämtlich aus  $3n$  aufeinanderfolgenden Netzebenen aufgebaut sind.

### E. Hexagonale Kugelpackungen.

16. Primäres Gitter der hexagonalen dichtesten Kugelpackung.

Für die Betrachtung der hexagonalen Kugelpackung wählen wir das hexagonale Koordinatensystem:  $X'$ - und  $Y'$ -Achse unter  $120^\circ$  zueinander; senkrecht dazu die  $Z'$ -Achse. Die Gitterkonstanten sind parallel zu  $X'$  und  $Y'$  gleich  $a$ , parallel  $Z'$  gleich  $c$ . Das ideale Achsenverhältnis ist  $c/a = 2\sqrt{2/3} \sim 1,6330$ . Es sind zwei Aufstellungen des Gitters möglich:

a) mit den Punkten  $[000]$ ,  $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$ ,

b) mit den Punkten  $[000]$ ,  $[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$ .

Das Gitter b) erhält man jedoch aus a), wenn man in a) den Punkt  $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$  zum Koordinatenursprung macht.

Um auch Kombinationen zwischen hexagonaler und kubischer Kugelpackung untersuchen zu können, beziehen wir das hexagonale Gitter auf die Koordinatenachsen  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  der kubischen Kugelpackung (Fig. 5).

Die  $X'$ -Achse tritt im kubischen Koordinatensystem als Kante  $[01\bar{1}]$ , die  $Y'$ -Achse als  $[101]$ , die  $Z'$ -Achse als  $[111]$  auf. Daher sind die Winkel zwischen den gestrichenen und ungestrichenen Achsen

	$X'$	$Y'$	$Z'$
$X$	$90^\circ$	$135^\circ$	} $54^\circ 44'$ ,
$Y$	$45$	$90$	
$Z$	$135$	$45$	

und die Transformationsgleichungen lauten

$$\begin{aligned}
 x &= -\frac{1}{\sqrt{2}}y' + \frac{1}{\sqrt{3}}z' \\
 y &= \frac{1}{\sqrt{2}}x' + \frac{1}{\sqrt{3}}z' \\
 z &= -\frac{1}{\sqrt{2}}x' + \frac{1}{\sqrt{2}}y' + \frac{1}{\sqrt{3}}z'
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
 x' &= -\frac{\sqrt{2}}{3}(x - 2y + z), & y' &= -\frac{\sqrt{2}}{3}(2x - y - z), \\
 z' &= \frac{1}{\sqrt{3}}(x + y + z).
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Bezieht man jedoch in (22) und (23) die  $x'y'z'$  auf hexagonale Gitterkonstanten

$$a_{\text{hex}} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_w, \quad c_{\text{hex}} = \frac{2}{3}\sqrt{3}a_w$$

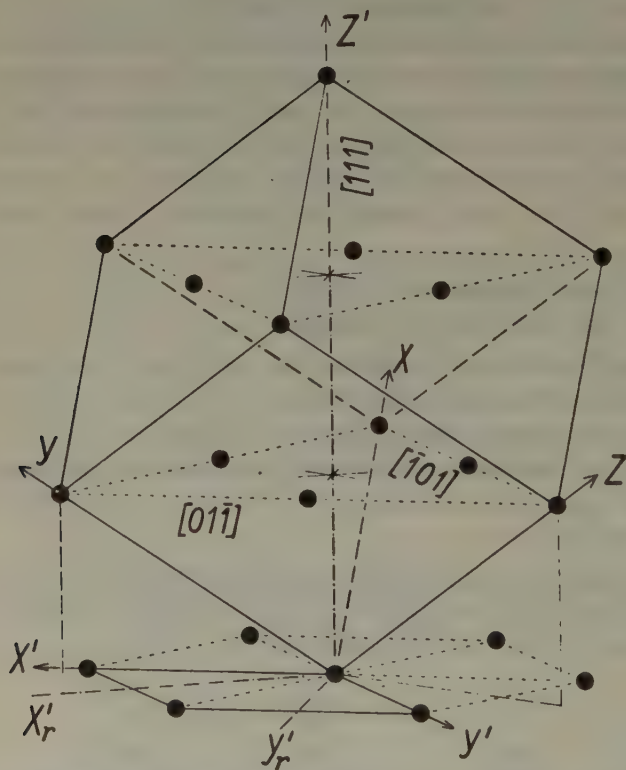


Fig. 5. Transformation der Koordinatenachsen  $X', Y', Z'$  der hexagonalen dichtesten Kugelpackung auf die Achsen  $X, Y, Z$  der kubischen.

als Einheiten längs der Koordinatenachsen, so ist,  $a_w = 1$  gesetzt:

$$x' = am' = \frac{m'}{\sqrt{2}}, \quad y' = an' = \frac{n'}{\sqrt{2}}, \quad z' = cp' = \frac{2p'}{\sqrt{3}}, \quad (24)$$

und die Gleichungen (22) und (23) gehen über in

$$m = -\frac{1}{2}n' + \frac{2}{3}p', \quad n = \frac{1}{2}m' + \frac{2}{3}p', \quad p = -\frac{1}{2}m' + \frac{1}{2}n' + \frac{2}{3}p' \quad (25)$$

$$m' = -\frac{2}{3}(m - 2n + p), \quad n' = -\frac{2}{3}(2m - n - p), \quad p' = \frac{1}{2}(m + n + p). \quad (26)$$

Wie bei den Zwillingsgittern stellen wir die Frage nach der Identitätsperiode des hexagonalen Gitters parallel den kubischen Koordinatenachsen. Für die Z-Achse etwa ist  $m = n = 0$ ; auf ihr liegen nach (26) die ganzzahligen Punkte des hexagonalen Gitters

$$m'_0 = -\frac{2}{3}p_0, \quad n'_0 = \frac{2}{3}p_0, \quad p'_0 = \frac{p_0}{2}.$$

Durch Einsetzen des letzten Ausdrucks in die beiden ersten folgt

$$m'_0 = -\frac{4}{3}p'_0, \quad n'_0 = \frac{4}{3}p'_0$$

und, weil  $m'_0, n'_0, p'_0$  ganze Zahlen sind,

$$p'_0 = 3N \text{ und } p_0 = 2p'_0 = 6N, \quad \pm N = 0, 1, 2, \dots$$

Die gleiche Periode besteht parallel der X- und der Y-Achse, weil das kubische und das hexagonale Gitter eine gemeinsame dreizählige Achse haben. Man kann also das hexagonale Gitter als ein quasikubisches mit der Identitätsperiode

$$q_{\text{hex}} = 6 \quad (27)$$

auffassen, die Gitterkonstante  $a_w$  des kubisch-flächenzentrierten Gitters wieder als Einheit genommen.

Setzt man in (25) die Koordinaten der im Innern der hexagonalen Zellen enthaltenen nichtganzzahligen Punkte

$$[[m'_1 n'_1 p'_1]] = [[m'_0 + \frac{2}{3}, n'_0 + \frac{1}{3}, p'_0 + \frac{1}{2}]] \quad (28)$$

ein, so folgt erstens,

$$m_1 = m_0 + \frac{1}{6}, \quad n_1 = n_0 + \frac{2}{3}, \quad p_1 = p_0 + \frac{1}{6}, \quad (29)$$

und zweitens, für  $m = n = 0$ :

$$p_1 = 2p'_0 + 1, \quad p'_0 = -\frac{3m'_0}{4} - 1.$$

Die letzte Gleichung besagt, daß sich Punkte  $[[m'_1 n'_1 p'_1]]$  auf der Z-Achse befinden, wenn  $m'_0$  durch 4 teilbar ist; für solche Punkte folgt

$$p'_0 = 3N - 1 \text{ und } p_1 = 6N - 1.$$

Es befindet sich also auf jeder Kante der quasikubischen Zelle noch ein

Punkt  $[[m'_1 n'_1 p'_1]]$ , der die Kanten zwischen zwei Punkten  $[[m_0 n_0 p_0]]$  im Verhältnis 5:1 teilt. Die Größe von  $q_{\text{hex}}$  wird dadurch nicht beeinflusst.

Aus (25) kann schließlich abgeleitet werden, daß die quasikubische Zelle allseitig flächenzentriert ist.

17. Das reziproke Gitter eines einfachen hexagonalen Gitters

mit dem Achsenverhältnis  $c:a = 2\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ .

Von den Achsen des reziproken Gitters  $X'_r$ ,  $Y'_r$ ,  $Z'_r$  fällt die  $Z'_r$ -Achse definitionsgemäß mit der  $Z'$ -Achse des primären Gitters zusammen.  $X'_r$  und  $Y'_r$  liegen in der  $X'Y'$ -Ebene, wobei  $X'_r \perp Y'_r$ ,  $Y'_r \perp X'$  ist (Fig. 5). Der Winkel ( $X'_r$ ,  $Y'_r$ ) beträgt  $60^\circ$ . Die Gitterkonstanten sind längs der  $X'_r$ - und der  $Y'_r$ -Achse  $b_a = 2/a\sqrt{3}$ , längs der  $Z'_r$ -Achse  $b_c = 1/c$ .

Auf das kubische Gitter bezogen, ist  $X'_r = [12\bar{1}]$ ,  $Y'_r = [\bar{2}11]$ ,  $Z'_r = [111]$ ,  $b_a = 2\sqrt{2}b_w/\sqrt{3}$ ,  $b_c = b_w\sqrt{3}/2$ . Die Winkel zwischen den kubischen und hexagonalen reziproken Achsen sind:

	$X'_r$	$Y'_r$	$Z'_r$
$X$	$114^\circ 6'$	$144^\circ 44'$	$54^\circ 44'$
$Y$	$35 \quad 16$	$65 \quad 54$	
$Z$	$114 \quad 6$	$65 \quad 54$	

Die Transformationsgleichungen lauten

$$\begin{aligned} x &= -\frac{1}{\sqrt{6}}x' - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}y' + \frac{1}{\sqrt{3}}z' \\ y &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}x' + \frac{1}{\sqrt{6}}y' + \frac{1}{\sqrt{3}}z' \\ z &= -\frac{1}{\sqrt{6}}x' + \frac{1}{\sqrt{6}}y' + \frac{1}{\sqrt{3}}z' \end{aligned} \quad (30)$$

$$x' = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(y-z), \quad y' = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(z-x), \quad z' = \frac{1}{\sqrt{3}}(x+y+z); \quad (31)$$

setzt man hierin  $x' = b_a k'$ ,  $y' = b_a k'$ ,  $z' = b_c l'$ , so wird

$$\begin{aligned} h &= -\frac{2}{3}h' - \frac{4}{3}k' + \frac{1}{2}l' \\ k &= \frac{4}{3}h' + \frac{2}{3}k' + \frac{1}{2}l' \\ l &= -\frac{2}{3}h' + \frac{2}{3}k' + \frac{1}{2}l' \end{aligned} \quad (32)$$

$$h' = \frac{1}{2}(k-l), \quad k' = \frac{1}{2}(l-h), \quad l' = \frac{2}{3}(h+k+l). \quad (33)$$

Für  $h=k=0$  folgt aus jeder der ersten beiden Gleichungen (33)

$$l = \text{gerade}, \quad (34)$$

aus der dritten und (34)



$$l' = \frac{2}{3} l, \text{ d. h. } l' \text{ durch 4 teilbar, und}$$

$$l = \frac{3}{2} l', \text{ oder } l \text{ durch 6 teilbar.}$$

Das gleiche gilt auch für die beiden anderen Achsen  $X$  und  $Y$ . Das reziproke Gitter kann somit ebenfalls in quasikubische Zellen eingeteilt werden, deren Identitätsperiode  $b_w^* = 6 b_w$  beträgt. Aus (32) folgt, daß die quasikubische Zelle raumzentriert ist.

#### 18. Das reziproke Gitter der hexagonalen dichtesten Kugelpackung.

Zu den ganzzahligen Punkten des einfachen hexagonalen primären Gitters treten die Punkte (28). Das reziproke Gitter bleibt im wesentlichen das gleiche wie im Kap. 17; es fallen nur die Punkte fort, für die der Strukturfaktor gleich Null wird. Der Strukturfaktor der hexagonalen dichtesten Kugelpackung ist

$$S_{hkl} = 1 + e^{2\pi i \left( \frac{h' - k'}{3} + \frac{l'}{2} \right)}; \quad (35)$$

es wird  $S = 0$  für

$$\text{ungerade } l' \text{ und } k' = k' + 3n, \quad \pm n = 0, 1, 2, \dots \quad (36)$$

Die Identitätszelle des reziproken Gitters wird durch (36) bestimmt; in ihren Ecken liegen Punkte  $(00l')$ ,  $(2l'l')$ ,  $(12l')$ ,  $(11l')$ ,  $l' = 0$  und 2. Die Koordinatenachsen  $X^*$ ,  $Y^*$ ,  $Z^*$  dieser Zelle fallen mit den Achsen des primären Gitters  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$  zusammen. Die Identitätsabstände sind  $b_a^* = \sqrt{3} b_a$  und  $b_c^* = 2 b_c$ .

Bezogen auf  $b_a^*$  und  $b_c^*$  als Einheiten, lauten die Koordinaten der Identitätszellenpunkte

$$h^* = \frac{1}{3}(2h' + k'), \quad k^* = \frac{1}{3}(2k' + h'), \quad l^* = \frac{1}{2}l'.$$

Die Zelle enthält danach die Punkte

$$(000), \left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}0\right), \left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}0\right), \left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}\right), \left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\right);$$

der Punkt  $(00\frac{1}{2})$  und alle dazu identischen fehlen.

Um die Periode des Gitters, das von den Punkten (36) gebildet wird, in bezug auf die quasikubischen Achsen zu bestimmen, verschieben wir dieses Gitter parallel sich selbst, bis einer seiner Punkte mit dem Koordinatenursprung zusammenfällt. Dann wird  $l'$  gerade und aus (32):

$$\begin{aligned} h &= -2h' - 4n + \frac{1}{2}l' \\ k &= 2h' + 2n + \frac{1}{2}l' \\ l &= 2n + \frac{1}{2}l', \quad \pm n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (37)$$

Setzt man  $h = k = 0$ , so folgt aus jeder der zwei ersten Gleichungen  $l' = 4n'$  und aus der letzten Gleichung (33):

$$l = \frac{3}{2} l' = 6n', \quad \pm n' = 0, 1, 2, \dots$$

Somit ist nicht nur die Periode des Gitters aus Punkten (36), sondern auch die des reziproken Gitters der hexagonalen dichtesten Kugelpackung in bezug auf die quasikubischen Achsen  $X, Y, Z$  wiederum  $b_w^* = 6b_w$ . Aus (37) und (29) folgt, daß beide Gitter raumzentriert sind.

#### 19. Interferenzen an Teilgittern, die gegeneinander parallel verschoben sind.

Wie bei der kubischen können auch bei der hexagonalen Kugelpackung Interferenzflecke geschwächt oder ausgelöscht werden dadurch, daß die Aufeinanderfolge von Netzebenen verschiedener Lage nicht gleichmäßig durch den Kristall erfolgt. Denkbar sind zunächst folgende zwei Gitterverschiebungen, die allerdings nur da in auftreten können, wenn das wachsende Gitter von einem bereits vorhandenen Gitter gesteuert wird, z. B. bei regelmäßigen Verwachsungen.

1. Es wechseln ab Netzebenen der Lage  $A$  mit Netzebenen, die in beliebiger Verteilung die Lage  $B$  und  $C$  enthalten. Dabei überlagern sich Interferenzstrahlen, die von den Gittern  $[[000]]$ ,  $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]]$  und  $[[000]]$ ,  $[[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}]]$  herrühren. Der Strukturfaktor ist

$$2S = s_1 \left( 1 + e^{2\pi i \left( \frac{k' - h'}{3} + \frac{l'}{2} \right)} \right) + s_2 \left( 1 + e^{2\pi i \left( \frac{h' - k'}{3} + \frac{l'}{2} \right)} \right),$$

oder, wenn das Beugungsvermögen beider Partialgitter  $s_1 = s_2 = s$  ist,

$$S = s \left\{ 1 + \cos 2\pi \left( \frac{h' - k'}{3} + \frac{l'}{2} \right) \right\}.$$

Die Auslöschungen sind die gleichen wie in (36).

2. Es sind nur die Lagen  $A$  und  $B$  vorhanden, die jedoch in allen Netzebenen statistisch verteilt vorkommen. Hierbei sind zwei Gitter um  $c/2$  in der  $Z$ -Richtung gegeneinander verschoben. Der Strukturfaktor ist für  $s_1 = s_2 = s$

$$2S = s \left( 1 + e^{\pi i l'} \right) \left( 1 + e^{2\pi i \left( \frac{k' - h'}{3} + \frac{l'}{2} \right)} \right).$$

Es werden alle Reflexe mit ungeradem  $l'$  ausgelöscht. Die Koordinaten  $h, k, l$  des quasikubischen Gitters können nach (32) nur noch Drittel, keine Sechstel sein.

Wahrscheinlicher als diese beiden Fälle ist jedoch ein ganz unregelmäßiges Abweichen von der normalen Netzebenenfolge, das zum Ergebnis

einen Aufbau jeder Netzebene aus allen drei Lagen  $A, B, C$  hat. Das Ganze ist aus drei statistisch besetzten Gittern der hexagonalen Kugelpackung aufgebaut, die in  $[000]$ ,  $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}0]$  und  $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$  beginnen. Der Strukturfaktor ist

$$3S = s \left( 1 + 2 \cos 2\pi \frac{k' - k'}{3} \right) \left( 1 + e^{2\pi i \left( \frac{k' - k'}{3} + \frac{l'}{2} \right)} \right).$$

Nur Reflexe mit  $k' = k' + 3n$ ,  $\pm n = 0, 1, 2, \dots$  und  $l' = \text{gerade}$  bleiben übrig. Es ist die gleiche Gitterüberlagerung wie die des 15. Kapitels.

## 20. Kugelpackungen höherer Ordnung.

Von Kugelpackungen höherer Ordnung brauchen nur die Reihenfolge  $ABCB \dots$  und die vollkommene Regellosigkeit der Netzebenenfolge untersucht zu werden, weil alle übrigen, mit Ausnahme der bereits behandelten Zwillingsfolge  $ABCACB \dots$  der kubischen Kugelpackung, in Kristallgittern kaum vorkommen dürften. Die Kugelpackung  $ABCB \dots$  kann als ein hexagonales Gitter mit den Punkten

$$[000], [\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}], [00\frac{1}{2}], [\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}]$$

in der Elementarzelle aufgefaÙt werden. Die Kantenlängen der Zelle sind längs der  $X'$ - und  $Y'$ -Achse die gleichen wie bei der hexagonalen Kugelpackung, längs der  $Z'$ -Achse doppelt so groß. Der Strukturfaktor ist

$$\left. \begin{aligned} S &= 2 \left( 1 + \cos 2\pi \frac{k' - k'}{3} \cdot \cos 2\pi \frac{l'}{4} \right) \\ S &= 0 \text{ für } k' = k' + 3n \text{ und } l' = 4n' + 2 \end{aligned} \right\} \text{ für gerade } l',$$

$$\left. \begin{aligned} S &= -2 \sin 2\pi \frac{k' - k'}{3} \cdot \sin 2\pi \frac{l'}{4} \\ S &= 0 \text{ für } k' = k' + 3n \end{aligned} \right\} \text{ für ungerade } l'.$$

Im reziproken Gitter, dessen Elementarzelle die Kanten  $b_a$  und  $\frac{b_c}{2}$  hat, sind nur die Ebenen mit  $l' = 4n$  vollständig besetzt; alle übrigen nur zum Teil. Die reziproke Identitätszelle hat daher die Kanten  $b_a^* = \sqrt{3} b_a$  und  $b_c^* = 4 \cdot \frac{b_c}{2}$ , also die gleiche Größe wie die Identitätszelle der hexagonalen Kugelpackung. Es treten jedoch gegenüber dieser neue, mit Punkten besetzte Ebenen auf, deren  $Z'$ -Koordinaten  $b_c^*/4$  und  $3b_c^*/4$  sind. Entsprechendes gilt auch für Kugelpackungen höherer als der 4. Ordnung; im Nenner der zusätzlichen  $Z'$ -Koordinaten erscheint die Ordnungszahl. Der Strukturfaktor nimmt nur für  $k' = k' + 3n$ ,  $l' = n' \cdot N$  ( $N = \text{Ordnungszahl}$ ) den maximalen Wert  $N$  an; für alle übrigen Beugungsmaxima wird er im allgemeinen mit wachsendem  $N$  kleiner und verschwindet für  $N = \infty$ , d. h. beim Fehlen jeder Regelmäßigkeit in der Netzebenenfolge. In diesem Fall sind nur die Eckpunkte der reziproken

Identitätszelle besetzt. Denn man kann die regellose Kugelpackung auffassen als aufgebaut aus Netzebenen, die den Abstand  $c/2$  haben und in denen die Kugelmittelpunkte statistisch auf die Punktlagen  $[000]$ ,  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$  und  $[\frac{2}{3}\frac{2}{3}0]$  verteilt sind. Das ist aber die gleiche Kugelpackung, die schon im Kapitel 15 und zum Schluß des Kapitels 19 betrachtet wurde.

### III. Teil.

#### Gitterstörungen im Berührungsgebiet nichtparalleler Schichten.

Folgen nur parallele hexagonale Netzebenen aufeinander, wie in Zwillingen nach einer Oktaederebene, in Verwachsungen der kubischen Kugelpackung mit einer hexagonalen Schicht parallel einer Oktaederfläche oder in hexagonalen dichtesten Kugelpackungen höherer Ordnung, so sind die Bedingungen am Rand der Verwachsungsebenen höchstens für die Ausbildung der betroffenen Kristallflächen von Bedeutung. Anders wird es, wenn die Verwachsungsebene zweier Schichten kein ebenes hexagonales Gitter ist. Dann können im Grenzgebiet der aneinanderstoßenden Schichten Bedingungen auftreten, die auf den Bau dieser Schichten selbst Einfluß haben. Als Beispiel soll der besonders wichtige Fall der Verwachsung zweier Gitter  $G'$  und  $G''$ , die nach zwei verschiedenen  $\langle 111 \rangle$ -Flächen des Ausgangsgitters  $G$  mit ihm verzwillingt sind, betrachtet werden.

#### 21. Gitterstörungen im Verwachsungsgebiet zweier sich schneidender Zwillingsschichten nach $\langle 111 \rangle$ .

Zwei Zwillingsschichten nach  $\langle 111 \rangle$  können entweder nach  $(110)$ -Ebenen des Ausgangsgitters miteinander verwachsen, z. B. Zwillingsschichten, die sich auf die Ebenen  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}1)$  eines Oktaeders auflagern, oder nach  $(001)$ -Ebenen, wie z. B. die Schichten auf  $(111)$  und  $(1\bar{1}1)$ . Im ersten Fall ist nach (2) die  $(110)$ -Ebene des Ausgangsgitters eine  $(111)$ -Ebene der Zwillingsgitter; d. h. diese Gitter sind untereinander nach  $[111]$  verzwillingt. Im zweiten Fall bilden die Schichten miteinander einen Zwilling nach  $[2\bar{2}1]$ .

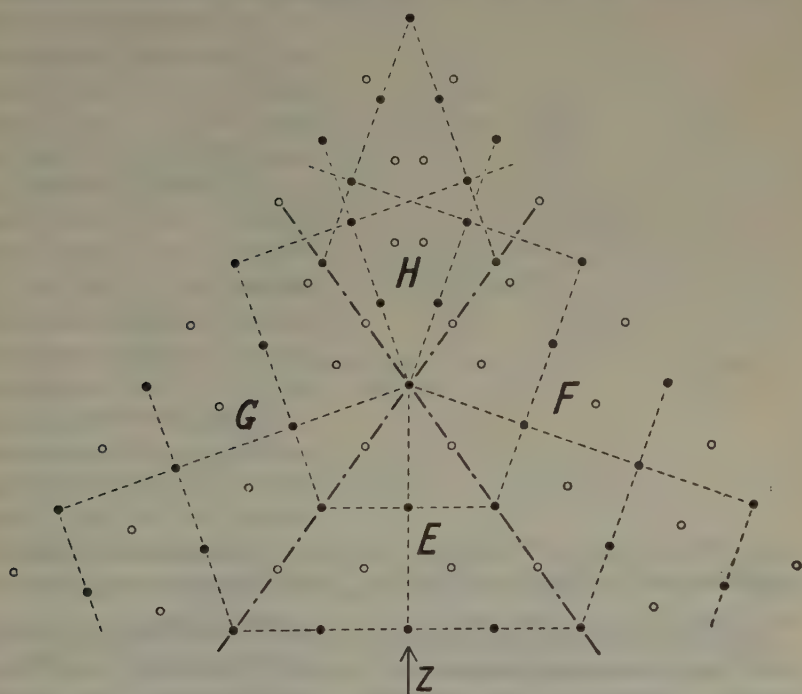
In der Fig. 6 sind in der Projektion auf die  $(110)$ -Ebene anschließend an das Ausgangsgitter  $E$  zwei Zwillingsschichten  $F$  (nach  $(111)$ ) und  $G$  (nach  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ) dargestellt. Im Gebiet  $H$  sind beide Zwillingsschichten eingezeichnet. Man ersieht daraus, daß dort keine definierte Verwachsungsebene auftreten kann und daß auch geringe Atomverschiebungen keine Ordnung hineinbringen würden.

Einen Ausweg kann man darin suchen, daß man im Gebiet  $H$  ein Gitter annimmt, zu dem die Lagen  $F$  und  $G$  symmetrisch liegen. Dieses



Puffergitter muß also eine Spiegelebene besitzen, die durch die  $Z$ -Achse geht und senkrecht auf der Projektionsebene der Fig. 6 steht, d. h.  $(110)$  des Ausgangsgitters ist. Spiegelebene kann jedoch im Gitter nur eine Hauptsymmetrieebene  $\langle 100 \rangle$  oder eine Nebensymmetrieebene  $\langle 110 \rangle$  sein.

Im ersten Fall muß die  $(100)$ -Ebene des Puffergitters mit der  $(110)$ -Ebene des Ausgangsgitters zusammenfallen. Der übrigbleibende Freiheitsgrad des Puffergitters kann durch den Atomabstand in der zur Projektionsebene senkrechten Richtung festgelegt werden. Diese Richtung ist im Ausgangsgitter sowohl wie in beiden Zwillingsgittern nach  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}1)$  die Flächendiagonale  $[1\bar{1}0]$ . Folglich muß auch im Puffergitter die Kante  $[1\bar{1}0]$  senkrecht auf der Projektionsebene stehen. Parallel zur Zwillingssebene  $(111)$  liegt dann im Puffergitter die Ebene  $(221)$ . Derartige identische Netzebenen hätten im Ausgangsgitter und im



● Punkte in der Abbildungsebene und in der Höhe  $\frac{n\sqrt{2}}{2}a_w$  darüber.

○ Punkte in der Höhe  $\frac{2n+1}{4}\sqrt{2}a_w$  über der Abbildungsebene.

Fig. 6. Durchkreuzung eines Zwillingsgitters  $F$  nach  $(111)$  mit einem Zwillingsgitter  $G$  nach  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Zwillingsgitter den Abstand  $d_{111} = \frac{a_w}{\sqrt{3}}$ , im Puffergitter  $d_{221} = \frac{a_w}{\sqrt{9}}$ ; das Verhältnis  $d_{111} : d_{221} = \sqrt{3}$  ist irrational. Es gibt also außer der Verwachsungsebene keine (111)-Netzebene des Zwillings, die sich im Puffergitter fortsetzt. Ein Puffergitter dieser Art ist somit unmöglich.

Auch im zweiten Fall steht die  $[1\bar{1}0]$ -Kante des Puffergitters senkrecht zur Projektionsebene; mit der Z-Achse fällt jedoch  $[001]$  zusammen. Das sind die gleichen Richtungen wie im Ausgangsgitter, mit dem also das Puffergitter identisch ist.

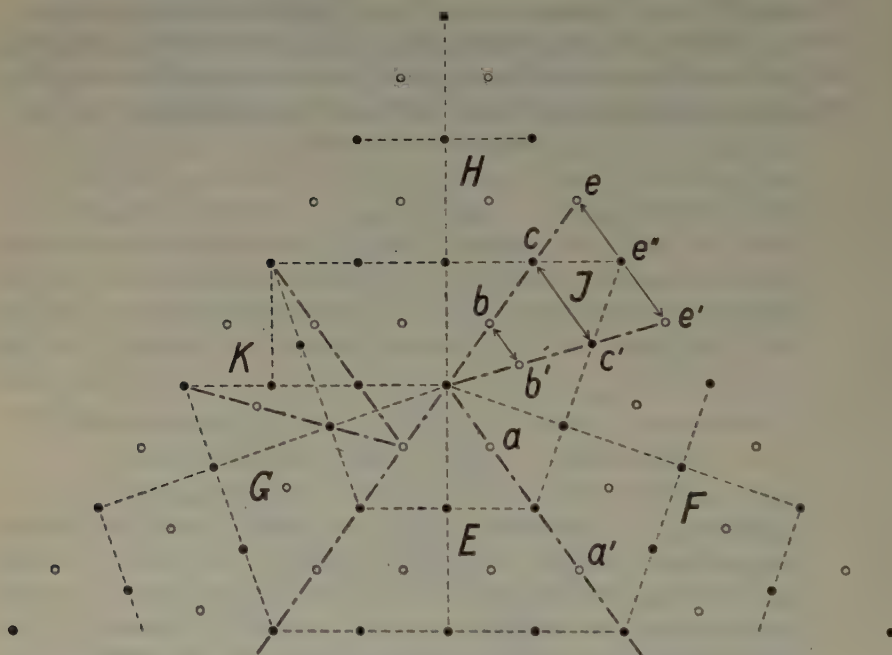


Fig. 7. Gitterstörung im Grenzgebiet  $J$  zwischen dem Zwillingsgitter  $F$  und dem Ausgangsgitter  $H$ . Höhe der Punkte über der Abbildungsebene wie in Fig. 6.

Die Fig. 7 ist gegenüber der Fig. 6 insofern verändert, als in  $H$  an Stelle des gemeinsamen Gebietes das Puffergitter getreten ist. Im Gebiet  $G$  sind im Grenzraum  $K$  des Puffergitters und des Zwillings nach (111) beide Gitter eingetragen; im Gebiet  $F$  ist in dem entsprechenden Grenzraum  $J$  die wahrscheinliche Atomanordnung dargestellt. Auf die dem Ausgangsgitter und dem Zwillings gemeinsame Verwachsungsebene  $aa'$  folgt eine Ebene, in der sich zwei Atome  $b$  und  $b'$  bis auf  $\frac{1}{\sqrt{3}} d_m < d_m$

einander nähern, wobei  $d_m = \frac{1}{\sqrt{2}} a_w$  der normale Abstand zwischen zwei benachbarten Metallatomen ist. Eins der beiden Atome muß also fort-fallen, das andere wird wahrscheinlich eine mittlere Stellung einnehmen. In der nächsten Ebene stehen wieder zwei Atome  $c$  und  $c'$  in der gleichen Höhe bezüglich der Projektionsebene einander gegenüber; ihr Abstand ist doppelt so groß wie der zwischen  $b$  und  $b'$ , also  $\frac{2}{\sqrt{3}} d_m > d_m$ . Zwischen den Gittergeraden, die senkrecht zur Projektionsebene durch die Punkte  $c$  und  $c'$  gehen, haben keine Atome mehr Platz. In der nächsten Netz-ebene ist der Abstand zwischen den Atomen  $e$  und  $e'$  gleich  $\sqrt{3} d_m$ . Das ist der gleiche Abstand wie zwischen den Atomen  $a$  und  $a'$ . Zwischen den zur Projek-tionsebene senkrechten Gittergeraden durch  $e$  und  $e'$  ist noch Raum für eine Gitter-gerade durch  $e''$ . Die Netz-ebene  $ee'$  ist mit der Netzebene  $aa'$  identisch. Mit ihr beginnt eine neue Periode von drei Netzebenen. Die Abstände  $e''-c$  und  $e''-c'$  sind die kleinsten Abstände zwischen zwei Atomen,  $d_m$ . Der Ab-stand  $c-c'$  ist gleich der Gitterkonstanten eines raum-zentrierten Gitters, das den gleichen kleinsten Atomab-stand hat wie das flächen-zentrierte.

Es ist also nur jede dritte Netzebene vollständig besetzt.

Fig. 8 gibt die Grenze zwischen zwei Zwillingsgittern nach  $[111]$  und  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  wieder, die längs einer  $(100)$ -Ebene des Ausgangsgitters aneinanderstoßen. Hier stehen senkrecht auf der Grenzebene beider Individuen Netzebenen, die parallel  $(011)$  des Ausgangsgitters liegen. Die Störungsperiode umfaßt 18 solcher Netzebenen (in der Fig. 8 durch kurze Striche senkrecht zur Kante  $[011]$  angedeutet). Sie erstreckt sich über

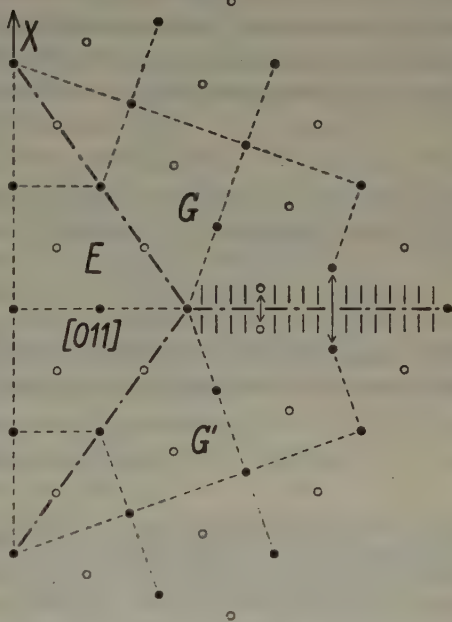


Fig. 8. Gitterstörung an der Grenze zwischen zwei Zwillingsgittern  $G$  nach  $[111]$  und  $G'$  nach  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ .  $E$ : Ausgangsgitter. Höhe der Punkte über der Abbildungsebene wie in Fig. 6.

einen Bereich, der dreimal so groß ist wie der Abstand zwischen zwei identischen (011)-Netzebenen. Die Atomverteilung an der Grenzebene hat Ähnlichkeit mit der im Grenzgebiet zwischen Zwilling- und Puffergitter (Gebiet *J* der Fig. 7). Es ist daher möglich, daß sich zwischen zwei hier betrachteten Zwillingsgittern kein besonderes Puffergitter einstellt. Aber auch hier ist ein treppenförmiger Einbau des Ausgangsgitters durchaus möglich.

## 22. Das reziproke Gitter der Gitterstörungen.

Enthält jede dritte (111)-Netzebene  $s_2$  Atome, die übrigen dagegen nur  $s_1 < s_2$  Atome, so können wir das ganze gestörte Gitter auffassen als aufgebaut aus einem ungestörten Gitter mit  $s_1$  Atomen in jeder Netzebene und aus einem Überlagerungsgitter, das nur in jeder dritten Netzebene  $s_2 - s_1$  Atome statistisch verteilt enthält. Dieses Überlagerungsgitter ist ein einfaches hexagonales Gitter mit den Kanten

$$a_u = \frac{1}{2} a_w, \quad c_u = \sqrt{3} a_w,$$

die parallel den entsprechenden Kanten der in Kapitel 16 behandelten hexagonalen Kugelpackung verlaufen. Für die reziproken Achsen gilt

$$b_a = \frac{2\sqrt{2}}{13} b_w, \quad b_c = \frac{1}{\sqrt{3}} b_w.$$

Setzt man diese Daten in (30) ein, so erhält man als Koordinaten der Störungsmaxima im reziproken Ausgangsgitter

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{3}(-2k' - 4k' + l') \\ k &= \frac{1}{3}(4k' + 2k' + l') \\ l &= \frac{1}{3}(-2h' + 2k' + l'), \end{aligned} \quad (38)$$

wenn  $k'$ ,  $k'$ ,  $l'$  die hexagonalen Koordinaten des reziproken Störungsgitters, also ganze Zahlen sind. Es folgt aus (38), daß die  $h$ ,  $k$ ,  $l$  sämtlich gerade oder sämtlich ungerade Vielfache von  $\frac{1}{3}$  sind, je nachdem, ob  $l'$  gerade oder ungerade ist. Ferner folgt

$$h = l - 2k', \quad k = l + 2k', \quad (39)$$

d. h. die Störungsmaxima haben die gleiche Periode  $2b_w$  wie die reziproke Identitätszelle des flächenzentrierten Gitters. Die Störungsmaxima sind danach in allen Identitätszellen in der gleichen Weise auf deren Raumdiagonalen angeordnet, in je einem Drittel der Strecke zwischen Eckpunkt und Mittelpunkt jeder Zelle.

Die Störungsperiode umfaßt nur drei Netzebenen, von denen zwei gleichstark besetzt sind. Deshalb ist der Strukturfaktor aller Störungs-



flecken der gleiche; Intensitätsschwächungen hängen nur von der Größe des Beugungswinkels ab.

Die zweite Störung (parallel [011]) bedingt nach dem zum Schluß des Kap. 21 Gesagten das Auftreten von Störungsmaxima mit den Indizes  $(0, k/3, l/3)$ ,  $k, l$  = ganze Zahlen, und in Analogie zu den Störungen parallel [111] gleiche Verteilung der Störungsmaxima in allen reziproken Identitätszellen. Bei der [011]-Störung folgen 18 Netzebenen aufeinander, über deren Besetzung sich wenig aussagen läßt, um so mehr als sie durch die [111]-Störungen beeinflusst wird. Deshalb können verschiedene Störungsmaxima auch sehr verschiedene Intensitäten aufweisen.

### Zusammenfassung.

Im ersten Teil werden die Gleichungen für die Transformation der Gitterkoordinaten eines kubischen Zwillingsindividuums auf die Koordinaten des anderen abgeleitet. Beiden Individuen ist ein Übergitter gemeinsam, das auf die Koordinatenachsen eines jeden Individuums bezogen, quasikubische Identitätszellen aufweist, d. h. Zellen in Würfel-form, jedoch nicht von kubischer Symmetrie. Das Verhältnis der Kantenlänge der quasikubischen Übergitterzelle zur Kantenlänge der kubischen Elementarzelle ist gleich der Ordnungszahl  $q$  eines kubischen Zwillings oder, mit anderen Worten, gleich Friedels »indice de macles«. Die Untersuchung wurde auf alle drei kubischen Translationsgitter erstreckt.

Der zweite Teil behandelt unter Verwendung der Transformationsgleichungen des ersten Teils die dichtesten Kugelpackungen, insbesondere die Verzwillingung der kubischen Kugelpackung nach  $\langle 111 \rangle$  (Spinellgesetz) und die Verwachsung der kubischen mit der hexagonalen Kugelpackung.

Im dritten Teil erfolgt die Bestimmung der Gitterfehler, die sich im Berührungsgebiet zweier Zwillingsgitter einstellen, die mit einem dritten Gitter nach zwei, durch die Vorzeichen der Indizes verschiedenen  $\langle 111 \rangle$ -Gesetzen verzwillingt sind.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik,

Berlin-Dahlem, im April 1938.

# Über die Struktur dünner Nickel- und Silberschichten.

Von G. Menzer, Berlin.

Bei der Beugung von Elektronenstrahlen an Kristallgittern wird nicht selten eine Aufspaltung der Interferenzflecke beobachtet. M. v. Laue<sup>1)</sup> führte diese Aufspaltung auf den Einfluß der Kristalloberfläche zurück. Schon 1932 zeigte F. Kirchner<sup>2)</sup>, daß die Punkte des reziproken Gitters bei der Beugung von Elektronen an Kristallfolien in der zur Folie senkrechten Richtung zu Stäbchen ausgezogen sind. Die Theorie v. Laues behauptet darüber hinaus, daß die Punkte des reziproken Gitters nicht nur senkrecht zur Folienebene, sondern senkrecht zu allen Kristallflächen verlängert sind, aus denen sich die Oberfläche einer Folie oder eines streifend bestrahlten Kristalls zusammensetzt. Die reziproken Gitterpunkte erscheinen dann nicht als einfache Striche, sondern als ein System von Stacheln, die vom Gitterpunkt ausgehen.

Eine quantitative Bestätigung fand die Theorie bei der Auswertung der Aufnahmen W. Cochranes<sup>3)</sup> an Kobalt und Nickel. Die Metalle waren elektrolytisch auf (110)-Flächen von Kupfereinkristallen niedergeschlagen. Die Auswertung zeigte, daß die Niederschläge von Oktaederflächen begrenzt werden, also nicht mit einer glatten Rhombendodekaederebene abschließen, sondern mit einer rauhen, dicht von kleinen oktaedrischen Hügelchen besetzten Fläche<sup>4)</sup>.

Ähnliche Aufspaltungen der Interferenzflecke finden sich in der Arbeit von L. Brück<sup>5)</sup>. Brück erzeugte Folien verschiedener Metalle durch Aufdampfen auf Steinsalz-Spaltflächen. Die Folien wurden, vom Steinsalz abgelöst, schräg zur Foliennormalen durchstrahlt. Die Interferenzflecke sind meist in fünf Einzelflecke aufgespalten: in einen zentralen und in vier Satelliten, die wie bei Cochrane durch Oktaederflächen bedingt sein könnten. Dieses zahlenmäßig nachzuprüfen, war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung.

## I. Die Aufnahmen von L. Brück an Silber und Nickel.

Zur Auswertung gelangte je eine Aufnahme an Silber und Nickel, die L. Brück in seiner Arbeit als Fig. 18 und 19 veröffentlicht und von

1) M. v. Laue, Ann. Physik **26** (1936) 55.

2) F. Kirchner, Ann. Physik **18** (1932) 38.

3) W. Cochrane, Proc. phys. Soc. (London) **48** (1936) 723.

4) M. v. Laue, Ann. Physik **29** (1937) 244.

5) L. Brück, Ann. Physik **26** (1936) 233.

denen er Herrn Professor v. Laue dankenswerterweise photographische Abzüge zur Verfügung gestellt hat. Die für die Aufnahmen verwendeten Elektronenstrahlen hatten entsprechend einer Spannung von 40 kV eine Wellenlänge  $\lambda = 6,00 \cdot 10^{-10}$  cm.

#### 1. Auswertung der Aufnahmen.

Nach Brücks Angaben beträgt der Winkel  $\varepsilon$  zwischen Primärstrahl und Foliennormale beim Silber  $12^\circ$ , beim Nickel  $26^\circ$ . Die Foliennormale ist eine vierzählige Achse des Metallgitters. Eine zweite vierzählige Achse steht senkrecht auf dem Strahl; um diese Achse ist die Folie aus der Lage senkrecht zum Strahl um den Winkel  $\varepsilon$  herausgekippt.

Da es sich bei Cochranes Aufnahmen zeigte, daß die Lage des Gitters gegenüber dem Primärstrahl etwas von der angenommenen abwich, wurden auch Brücks Aufnahmen einer Kontrolle unterzogen. Es stellte sich jedoch bei beiden Aufnahmen heraus, daß Brücks Daten innerhalb der Fehlergrenzen der berechneten Werte liegen. Zur Kontrolle diente folgendes Verfahren.

Nach einer rohen Vorindizierung der Flecke wurde durch den Primärfleck und eine Anzahl besonders starker Flecke die Ausbreitungskugel gelegt und damit deren Mittelpunkt  $(x_0, y_0, z_0)$  bestimmt. Der Radius  $R$  der Ausbreitungskugel konnte dabei nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt werden, weil die Punkte des reziproken Gitters der dünnen Kriställchen, die zweifellos Mosaikstruktur besitzen, weit entfernt von einer punktförmigen Gestalt sind. Daher wurde  $R$  nach der Gleichung  $R = a_w/\lambda$  aus  $a_{Ag} = 4,08 \text{ \AA}$  bzw.  $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 0,06 \text{ \AA}$  berechnet.

Durch die Bestimmung von  $R, x_0, y_0, z_0$  ist die Ausbreitungskugel

$$x^2 + y^2 + z^2 - 2xx_0 - 2yy_0 - 2zz_0 = 0 \quad (1)$$

festgelegt. Sie wird zum Schnitt mit den durch sämtliche Punkte  $(hkl)$  des reziproken Gitters gehenden Normalen auf die vermuteten Begrenzungsebenen der Folienoberfläche gebracht. Für die ermittelten Schnittpunkte  $(xyz)$  wird dann der Abstand von den benachbarten Punkten  $(hkl)$  berechnet.

Die Größen  $R, x_0, y_0, z_0$  sind auf die Konstante  $b_w = 1/a_w$  des reziproken Gitters als Einheit bezogen; ebenso alle übrigen Strecken, die dem reziproken Gitter angehören, vor allem die Koordinaten  $(hkl)$  der Interferenzflecke, die Längen der Stacheln und die Abstände der Schnittpunkte zwischen den Stacheln und der Ausbreitungskugel von Punkten des reziproken Gitters;  $a_w$  ist die Gitterkonstante des primären Gitters.

## 2. Darstellung der Aufnahmen und ihrer Auswertungsergebnisse.

Die Reproduktion der Aufnahmen in Rasterdruck gibt die schwächeren Beugungsflecke nicht wieder. Deshalb werden die Aufnahmen in den Fig. 1 und 2 schematisiert dargestellt.

Die Aufnahmen sind Zentralprojektionen der reziproken Gitterpunkte vom Mittelpunkt der Ausbreitungskugel aus auf eine Ebene, die senkrecht zum Primärstrahl steht. Für die Abbildungen wurde der besseren Übersicht wegen eine andere Projektion gewählt, nämlich die orthogonale Projektion der Gitterpunkte auf die  $XY$ -Ebene des reziproken Gitters. Der Primärstrahl steht somit nicht senkrecht auf den Abbildungsebenen.

Die beobachteten Beugungsflecke sind als schwarze Punkte eingetragen, deren Größe der Intensität der Flecke entspricht. Die berechneten Schnittpunkte der Stacheln mit der Ausbreitungskugel sind durch Kreise angedeutet: wenn mehrere der Schnittpunkte genau oder nahezu zusammenfallen, steht ein Quadrat an Stelle des Kreises. Stark umrandete Kreise oder Kreise, in denen sich Punkte befinden, sind nur Ausdruck der Koinzidenz von beobachteten und berechneten Punkten. Mit  $h, k, l$  sind die ganzzahligen  $x, y, z$  bezeichnet. Die  $Z$ - oder  $l$ -Achse ist in den oberen Teilen der Fig. 1 und 2 auf den Betrachter zu gerichtet. Als große Kreise oder Kreisbogen sind die Schnittkreise der Ausbreitungskugel mit äquidistanten, zur  $XY$ -Ebene parallelen Ebenen  $z = \text{const.}$  auf die  $XY$ -Ebene projiziert. Die Kurven sind ausgezogen für positive  $z$ , gestrichelt für negative  $z$ . Sie sind Niveaulinien der Ausbreitungskugel in bezug auf die Projektionsebene.

Die unteren Teile der Abbildungen stellen Projektionen auf die  $XZ$ -Ebene dar. Die gestrichelten Linien sind Projektionen der Stacheln  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$ ; die ausgezogenen geben die Stacheln  $[001]$  wieder. Die Schnitte der Ebenen  $k = 0$  und  $k = -7$  mit der Ausbreitungskugel sind als Kreisbogen eingetragen. Innerhalb des Streifens zwischen beiden Kreisbogen projiziert sich der gesamte von der Aufnahme betroffene Teil der Ausbreitungskugel. Die dicke gestrichelte Linie ist die Projektion des Primärstrahls.

## 3. Silberaufnahme.

Aus der Silberaufnahme wurden mit Hilfe des Radius der Ausbreitungskugel  $R = \frac{4,08 \cdot 10^{-8}}{6,00 \cdot 10^{-10}} = 68$  nach der angegebenen Methode als Koordinaten des Kugelmittelpunktes

$$x_0 = 14,7, \quad y_0 = 0,5, \quad z_0 = 66,4$$



berechnet. Daraus folgt als Winkel zwischen Primärstrahlrichtung und Z-Achse des Silbergitters  $\varepsilon = 12,5^\circ$ , in guter Übereinstimmung mit Brücks Wert  $\varepsilon = 12^\circ$ .

Die so bestimmte Ausbreitungskugel wurde nach Gl. (1) zum Schnitt gebracht mit den Stacheln, d. h. mit Geraden, die durch die Punkte des reziproken Gitters gehen und parallel den Kanten  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,

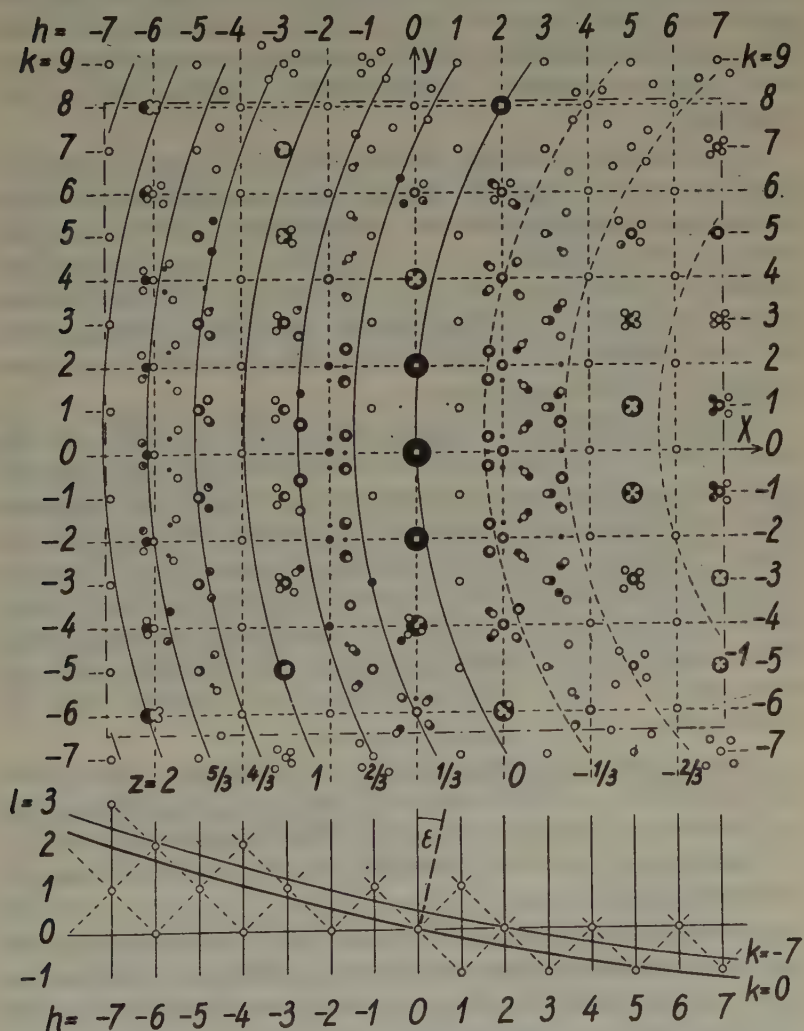


Fig. 1. Schematisierte Darstellung der Silberaufnahme von Brück. Erklärung im Text, S. 412.

[111] und [001] verlaufen. Die berechneten Schnittpunkte sind in der Fig. 1 als kleine Kreise eingetragen.

Vergleicht man die berechneten und die beobachteten Lagen der [111]-Satelliten, so kann man eine ganz leidliche Übereinstimmung feststellen. Ich nahm daher zunächst an, daß die Übereinstimmung zur Deutung der Satelliten als Schnittpunkte zwischen Stacheln und Ausbreitungskugel ausreicht; dadurch wurde auch die Deutung von Brücks Aufnahmen in der Arbeit von M. v. Laue<sup>1)</sup> beeinflusst. Die weitere Untersuchung zeigte jedoch, daß  $\langle 111 \rangle$ -Flächen einen wesentlich geringeren Anteil der gesamten Folienoberfläche ausmachen, als ich vermutet hatte.

Die Satelliten erscheinen nämlich, wie schon Brück<sup>2)</sup> erwähnt, dann besonders gut, wenn die Stacheln in einem Drittel ihrer Länge zwischen zwei benachbarten Punkten des reziproken Gitters von der Ausbreitungskugel geschnitten werden. Sie fehlen, wie ich nach dem Erscheinen der Arbeit von M. v. Laue an den Photogrammen Brücks feststellte, nicht nur in der Mitte zwischen zwei Gitterpunkten, sondern auch fast vollständig im Gebiet zwischen einem Gitterpunkt und einem benachbarten Drittel des Stachels.

Die [001]-Stacheln sind dagegen sehr stark ausgebildet. In der Tabelle I sind die  $z$ -Koordinaten ihrer Schnittpunkte zusammengestellt. Durch Fettdruck sind Punkte hervorgehoben, die als starke Beugungsflecke auf der Aufnahme erscheinen; den kursiven Zahlen entsprechen dagegen überhaupt keine beobachtbaren Beugungsflecke. Die letzte Zeile der Tabelle gibt für jede Kolonne  $h = \text{const.}$  die  $z$ -Koordinate  $l$  des nächsten Punktes des reziproken Gitters an. Die Differenzen zwischen diesen  $l$ -Werten und den Zahlen der Kolonne sind die Abstände der Ausbreitungskugel von den nächsten Gitterpunkten, gemessen längs der [001]-Stacheln.

Danach treten noch Schnittpunkte der Ausbreitungskugel mit den [001]-Stacheln in der Entfernung bis  $0,68b$  vom Gitterpunkt auf; an den Rändern der Aufnahme nimmt die Stachellänge bis etwa  $0,35b$  ab im Zusammenhang mit dem allgemeinen Intensitätsabfall mit wachsendem Beugungswinkel.

Man kann also zusammenfassend sagen, daß die Silberfolie im wesentlichen von einer (001)-Ebene begrenzt ist. [100]- und [010]-Stacheln wurden nicht beobachtet, was sich schon dadurch erklären läßt, daß

1) M. v. Laue, Ann. Physik 29 (1937) 235.

2) L. Brück, Ann. Physik 26 (1936) 254.

Tabelle I. Abstände der Schnittpunkte der [001]-Stacheln mit der Ausbreitungskugel von der XY-Ebene.

$h$	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
$k = 8$	2,05	1,44	0,90	0,42				0,09		-0,34		-0,63		
7		1,63	1,06	0,55				0,10		-0,28		-0,60		-0,86
6	1,86	1,24	0,70	0,23				-0,19		-0,54		-0,83		
5		1,46	0,89	0,38				-0,06		-0,45		-0,76		-1,02
4	1,71	1,11	0,57	0,09				-0,32		-0,68		-0,96		
3		1,35	0,78	0,27				-0,17		-0,55		-0,87		-1,13
2	1,63	1,03	0,49	0,02				-0,40		-0,75		-1,03		
1		1,31	0,74	0,23				-0,22		-0,60		-0,91		-1,17
0	1,62	1,01	0,47	0				-0,44		-0,76		-1,05		
-1		1,32	0,75	0,24				-0,20		-0,58		-0,90		-1,16
-2	1,67	1,06	0,52	0,04				-0,37		-0,72		-1,00		
-3		1,40	0,88	0,32				-0,12		-0,51		-0,82		-1,08
-4	1,77	1,17	0,63	0,15				-0,26		-0,61		-0,90		
-5		1,54	0,96	0,46				0,12		-0,37		-0,69		-0,95
-6	1,94	1,33	0,79	0,32				-0,10		-0,45		-0,74		
	2	1	2	1	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0 u.	-2 -1
Abstand des nächsten Gitterpunktes von der XY-Ebene.														

diese Flächen höchstens als schmale Randflächen auftreten könnten oder an Löchern in der Folie. Doch sind hier Oktaederflächen  $\langle 111 \rangle$  viel wahrscheinlicher.

Eine zweite, von Brück nicht veröffentlichte Aufnahme, die unter den gleichen Bedingungen gemacht wurde, jedoch schräg zu allen drei vierzähligen Achsen des Silbergitters, zeigt keine Andeutung von  $[111]$ -Stacheln, sondern nur Satelliten, die auf Dritteln der Raumdiagonalen des reziproken Gitters erscheinen. Diese, in beiden Aufnahmen z. T. sehr starken Satelliten sind auf Gitterstörungen zurückzuführen.

#### 4. Nickelaufnahme.

Die Nickelaufnahme ist in Fig. 2 schematisiert wiedergegeben. Der Radius der Ausbreitungskugel ist

$$R = \frac{3,52 \cdot 10^{-8}}{6,00 \cdot 10^{-10}} = 58,3 b.$$

Satelliten erscheinen nur auf Dritteln der Abstände zwischen zwei ganzzahligen, in Richtung der Raumdiagonalen aufeinanderfolgenden Punkten des reziproken Gitters. Kein Beugungsfleck ist so scharf und kräftig, daß er dem Durchgang der Ausbreitungskugel durch einen Gitterpunkt entsprechen könnte. Daher war es nicht möglich, die Koordinaten des Mittelpunktes der Ausbreitungskugel mit Hilfe der in Kap. 1 beschrie-

benen Methode genau zu bestimmen. Einen scheinbar sehr genauen Wert für den Winkel zwischen Primärstrahl und Foliennormale kann man durch folgende Überlegung erhalten. Die Beugungsflecke haben parallel zur Y-Achse (Kippachse der Folie) einen Abstand, der der Gitterkon-

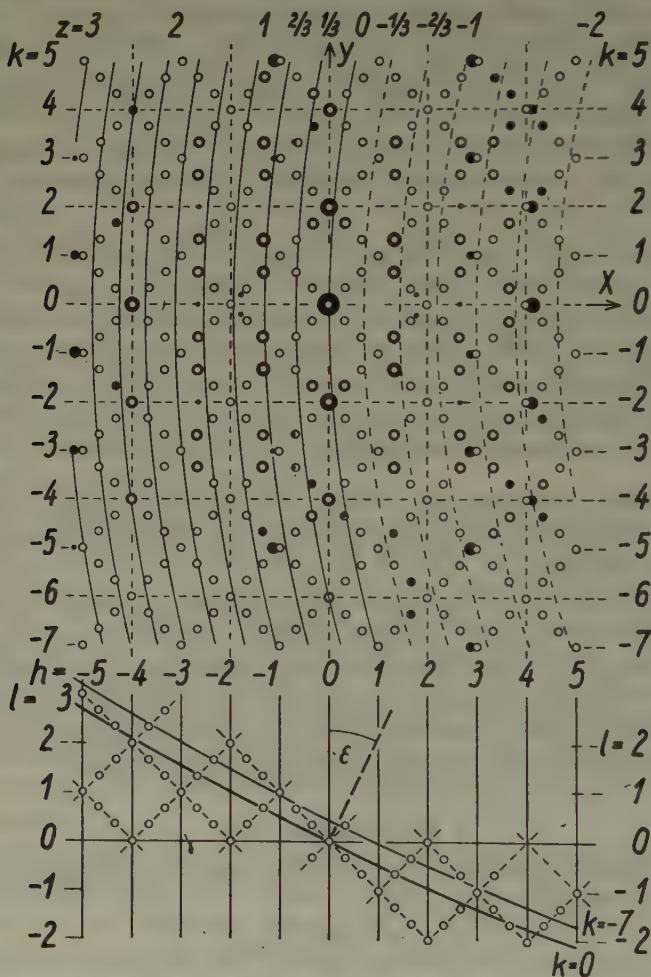


Fig. 2. Schematisierte Darstellung der Nickelaufnahme von Brück. Erklärung im Text, S. 412.

stanten  $b$  entspricht; senkrecht dazu ist der Fleckenabstand größer, nämlich  $b/\cos \varepsilon^1$ ). Aus dem Verhältnis der beiden Strecken folgt für die

1) Der Ausdruck gilt exakt nur für  $R = \infty$ ; für  $R = 58,3b$  ist der Abstand um  $1\%$  kleiner.



Nickelaufnahme  $\varepsilon = 25\frac{1}{4}^\circ \pm \frac{1}{4}^\circ$  und daraus mit  $R = 58,3$ :  $x_0 = 24,3$ ,  $y_0 = 0$ ,  $z_0 = 52,7$ . Die Fehlergrenze ist jedoch wegen einer noch ungeklärten Verschiebung der Beugungsflecke (Kap. 13) vermutlich etwas größer, so daß der von Brück angegebene Wert  $\varepsilon = 26^\circ$  noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen kann.

Wie bei der Silberaufnahme wurden die Schnittpunkte der [111], ...-Stacheln mit der Ausbreitungskugel berechnet. Sie entsprechen nicht den beobachteten Flecken. Die Nickelfolie ist ausschließlich von einer (001)-Ebene begrenzt; Oktaederflächen fehlen. Die Satelliten können nur durch Gitterfehler bedingt sein.

In der Fig. 2 sind daher als berechnete Beugungsflecke (kleine Kreise) Schnittpunkte der Ausbreitungskugel mit [001]-Stacheln, die durch ganzzahlige Punkte des reziproken Gitters und durch die erwähnten Drittpunkte gehen, eingetragen. Für die [001]-Stacheln durch ganzzahlige Punkte sind die  $z$ -Koordinaten ihrer Schnittpunkte mit der Kugel in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

$h =$	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
$k = 0$		2,12		1,02		0		-0,93		-1,76	
$\pm 1$	2,73		1,56		0,50		-0,46		-1,34		-2,14
$\pm 2$		2,16		1,05		0,04		-0,89		-1,72	
$\pm 3$	2,82		1,64		0,58		-0,40		-1,27		-2,06
$\pm 4$		2,29		1,16		0,14		-0,78		-1,61	
$\pm 5$	2,97		1,80		0,73		-0,25		-1,11		-1,92
-6		2,48		1,35		0,33		-0,60		-1,43	
-7									-0,90		-1,70
	3	2	1	2	1	0	-1	0	-1	-2	-1, -3

Abstand des nächsten Gitterpunktes von der XY-Ebene.

### 5. Die Gitterfehler.

M. v. Laue hat mit Hilfe der Fourier-Analyse gezeigt, daß die Satelliten, die den Dritteln der Raumdiagonalen entsprechen, durch periodische Gitterfehler bedingt sind. Der Kristall ist danach periodisch aus Paketen von je drei Oktaedernetzebenen, die untereinander geringe Abweichungen in der Belastung aufweisen, aufgebaut.

Cochrane hat die Erscheinung der Drittpunkte als Verzwilligung nach (111) dargestellt.

Die im folgenden niedergelegte Untersuchung zeigt, daß die Satelliten durch reziproke Gitter von Zwillingen allein nicht erklärt werden können, sondern erst durch Berücksichtigung

von Gitterstörungen, die sich im Verwachsungsgebiet nicht-paralleler Zwillingschichten einstellen.

Silber und Nickel kristallisieren beide in flächenzentrierten kubischen Gittern, bilden also kubische dichteste Kugelpackungen. Von Nickel ist außerdem als Modifikation die hexagonale dichteste Kugelpackung bekannt. In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> sind die Beziehungen zwischen beiden Kugelpackungen und, im Zusammenhang damit, die Theorie der Zwillinge nach  $\langle 111 \rangle$  bei der kubischen Kugelpackung ausführlich dargelegt.

### 6. Zwillingsgitter.

Senkrecht auf der Steinsalzspaltfläche steht eine vierzählige Drehungsachse. Die gleiche Symmetrie muß die niedergeschlagene Folie haben. Diese Tatsache haben wir bereits im Kap. 1 verwendet. Jetzt stellen wir jedoch die Frage, ob die vierzählige Achse der Folie Drehungsachse eines einheitlichen kubischen Gitters ist, das wir als Ausgangsgitter bezeichnen wollen, oder ob sie nur dadurch vorgetäuscht wird, daß infolge der Steinsalzsymmetrie vier gleichwertige, jedoch vom Ausgangsgitter verschiedene Gitterlagen auftreten. Im ersten Fall müßten die Beugungsmaxima in Brücks Aufnahmen einem einheitlichen reziproken Gitter mit der Gitterkonstanten  $b_w = 1/a_w$  und der Identitätsperiode  $2b_w$ , d. h. einem Gitter mit nur ganzzahligen Punkten ( $hkl$ ) entsprechen, deren Indizes  $h, k, l$  sämtlich gerade oder sämtlich ungerade sind. Das ist jedoch nicht der Fall: es treten Punkte auf, deren Koordinaten im Nenner die Zahl 3 aufweisen (Drittelpunkte). Nach KP, Kap. 1—3 müssen daher Gitter vorhanden sein, die gegenüber dem Ausgangsgitter die Lage von Zwillingen 3. Ordnung haben. Das sind Zwillinge nach  $\langle 111 \rangle$  und  $\langle 211 \rangle$ . Aus KP, Kap. 4 folgt, daß beide Zwillingsgesetze zu gleichen Gitterlagen führen. Für die Zwillingslagen ist die Foliennormale nicht vierzählige Achse. Folglich bedingt die Symmetrie der Steinsalzunterlage, daß vier Zwillingsgitter nach  $[111]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$  auftreten. Die vier reziproken Gitter bilden ein resultierendes Gitter, dessen Identitätszelle (vgl. Anm. S. 383) in KP, Kap. 14 berechnet und in KP, Fig. 4 dargestellt ist.

### 7. Gitterstörungen in Verwachsungsgebieten der Zwillingsgitter.

Das resultierende reziproke Gitter wird jedoch nur dann unverändert in Erscheinung treten, wenn die an den einzelnen Zwillingsgittern ge-

1) Zwillingsgesetze und regelmäßige Verwachsungen der dichtesten Kugelpackungen; diese Zs. S. 378. Im folgenden kurz als KP zitiert; die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Gleichungen.

beugten Partialstrahlen sich nicht beeinflussen. Sind die Zwillingsgebiete genügend klein, so daß die Partialstrahlen miteinander interferieren, so folgt aus dem Auftreten von Drittpunkten nach *KP*, Kap. 15, daß bei mehrfacher Verzwillingung nach parallelen Flächen nur jede dritte  $\langle 111 \rangle$ -Netzebene Verwachsungsebene sein kann. Diese Tatsache ist die Folge einer Gitterstörung, die überall auftritt, wo sich zwei nichtparallele Schichten von Zwillingsgittern treffen. Bilden die beiden Zwillingsgitter (die mit dem Ausgangsgitter nach  $\langle 111 \rangle$ -Flächen verzwillingt sind) miteinander einen Zwilling nach  $(110)^1$ , so entsteht in ihrem Verwachsungsgebiet ein Puffergitter, das mit dem Ausgangsgitter identisch ist (*KP*, Kap. 21).

Das Berührungsgebiet zwischen Puffergitter und Zwillingsgitter (*KP*, Fig. 7) weist fehlerhafte Besetzung der  $\langle 111 \rangle$ -Ebenen auf. Die Periode dieser Fehler entspricht dem dreifachen Abstand zwischen benachbarten identischen  $\langle 111 \rangle$ -Netzebenen. Jede dritte Netzebene verläuft ungestört durch das Zwillingsgitter und das Puffergitter; die zwei dazwischenliegenden sind im Berührungsgebiet beider Gitter gestört und schwächer besetzt.

Die Störungen am Puffergitter lassen sich als reziprokes Gitter darstellen (*KP*, Kap. 22). Die Identitätszelle des reziproken Gitters für alle vier Störungslagen zwischen dem Puffergitter und den vier möglichen Zwillingsgittern hat die gleiche Dimension und Lage wie die Identitätszelle des Ausgangsgitters; die Identitätsperiode ist  $2b_w$ . Die Zelle des reziproken Störungsgitters hat mit der des Ausgangsgitters die Eckpunkte  $(h_0 k_0 l_0)$  und den Mittelpunkt  $(h_1 k_1 l_1)$  gemein ( $h_0, \dots$  sämtlich gerade,  $h_1, \dots$  sämtlich ungerade). Sie enthält darüber hinaus auf allen Raumdiagonalen in je einem Drittel des Abstandes zwischen zwei ganzzahligen Punkten noch zusätzliche Drittpunkte. Ein solches reziprokes Gitter hat bereits Brück<sup>2)</sup> direkt aus seinen Aufnahmen gefolgert ohne Angaben über die Ursache für das Auftreten der Drittpunkte.

In den Tabellen III (Silber) und IV (Nickel) sind die Abstände der Punkte des reziproken Gitters aller vier Zwillinge von der Ausbreitungskugel eingetragen, gemessen längs der Stacheln parallel  $[001]$ . Die Tabellen V (Silber) und VI (Nickel) enthalten die Abstände der Störungspunkte von der Ausbreitungskugel, ebenfalls parallel  $[001]$  gemessen. Die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten der Gitterpunkte erhält man da-

1) D. h. liegen die verwachsenden Zwillingschichten parallel zwei Oktaederflächen, die sich nur in einer Oktaederecke berühren.

2) L. Brück, Ann. d. Physik 26 (1936) 254, Fig. 17.

durch, daß man zu den  $h$ - und  $k$ -Werten auf der linken Seite der Tabellen die am Kopf der Tabellen stehenden Drittel algebraisch addiert. Besonders starke Beugungsflecke sind durch Fettdruck hervorgehoben; die kursiv gedruckten Zahlen geben an, daß den berechneten Punkten keine beobachtbaren Beugungsflecke entsprechen.

Je näher an einem Punkt des reziproken Gitters ein Stachel von der Ausbreitungskugel geschnitten wird, um so stärker wird im allgemeinen das Beugungsmaximum ausfallen. Umgekehrt muß man für jede Aufnahme maximale Schnittpunktabstände (Stachellängen) finden, die verschwindend schwachen Beugungsflecken zugeordnet werden müssen.

Solche maximalen Abstände betragen nach den

Tabellen	I	II	III	IV	V	VI
	0,63	0,42	2,0	2,1	0,24	0,28 <i>b</i> .

In den Tabellen I, II, V, VI treten die angegebenen Abstände, sowie Abstände von ähnlicher Größe, bei sehr schwachen Beugungsflecken auf.

Tabelle III. Abstand der Ausbreitungskugel von den nächsten Punkten der reziproken Zwillingsgitter, gemessen längs der [001]-Stacheln in  $b_w$  als Einheit. Silber-Aufnahme von Brück.

$hk$	$-\frac{1}{3}, +\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}, -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}, +\frac{1}{3} - \frac{1}{3}, +\frac{1}{3} - \frac{1}{3}, -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}, -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}, +\frac{1}{3}$						
57	0,44	0,98	0,15	0,89	1,57	0,10	1,04	0,83
55	1,09	0,20	0,65	0,05	0,03	1,29	1,11	0,97
53	0,79	0,76	1,44	1,42	0,75	0,81	0,55	0,49
51	0,07	1,27	0,13	0,53	1,17	0,17	0,77	1,23
51	1,27	0,09	0,55	0,13	0,16	1,20	1,19	0,77
53	0,80	0,83	1,37	1,40	0,77	0,70	0,45	0,51
55	0,27	1,02	0,12	0,73	1,35	0,12	1,05	1,06
37	1,49	0,44	0,26	1,68	0,37	1,16	1,52	0,73
35	0,33	1,72	1,90	0,15	1,22	0,65	1,00	1,58
33	0,45	0,47	0,65	0,63	0,65	0,61	0,25	0,30
31	1,85	0,15	0,03	2,08	0,75	1,41	1,77	1,11
31	0,16	1,82	2,00	0,02	1,41	0,72	1,09	1,79
33	0,44	0,40	0,58	0,61	0,65	0,70	0,35	0,28
35	1,65	0,40	0,22	1,84	0,59	1,14	1,50	0,95
17	0,10	0,73	2,23	0,83	1,55	0,31	1,34	0,13
15	0,85	0,23	1,05	2,35	0,25	1,83	0,15	1,39
13	2,30	2,34	0,49	0,46	1,20	1,25	2,23	2,18
11	0,35	1,01	2,51	1,17	1,98	0,06	1,59	0,25
11	1,01	0,34	1,15	2,50	0,07	1,90	0,22	1,59
13	2,29	2,25	0,41	0,45	1,22	1,15	2,12	2,20
15	0,16	0,76	2,26	0,98	1,76	0,34	1,31	0,08



Tabelle III. (Fortsetzung.)

$hk$	$\bar{h}$	$k$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{3}, +\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}, +\frac{2}{3}$
17	1,12	2,53	1,32	0,60	0,01	1,49	0,24	2,29		
15	2,64	1,31	0,52	1,22	1,54	0,30	2,09	0,18		
13	0,59	0,56	2,42	2,45	2,33	2,28	1,35	1,40		
11	1,19	2,53	1,05	0,40	0,26	1,59	0,01	1,99		
11	2,54	1,21	0,41	1,06	0,30	0,30	2,01	0,01		
13	0,59	0,64	2,50	2,45	2,31	2,28	1,45	1,38		
15	1,27	2,56	1,30	0,59	0,23	1,45	0,26	2,15		
37	2,49	0,42	0,30	2,37	1,59	2,11	1,87	1,34		
35	0,31	2,27	2,14	0,19	2,05	1,30	1,07	1,82		
33	0,85	0,83	0,71	0,74	0,07	0,13	0,35	0,30		
31	2,14	0,13	0,01	2,02	1,20	1,85	1,62	0,98		
31	0,14	2,16	2,04	0,03	1,86	1,23	1,00	1,63		
33	0,86	0,90	0,78	0,75	0,09	0,02	0,25	0,31		
35	2,33	0,39	0,27	2,21	1,37	2,14	1,91	1,21		
57	0,15	0,75	2,01	0,71	1,90	0,23	0,91	0,29		
55	0,64	0,07	0,47	1,88	0,29	1,62	0,57	0,48		
53	1,86	1,84	0,26	0,23	0,93	0,88	1,35	1,40		
51	0,20	0,46	1,71	0,37	1,52	0,49	0,66	0,67		
51	0,47	0,17	0,39	1,72	0,48	1,55	0,64	0,67		
53	1,88	1,91	0,19	0,22	0,91	0,98	1,45	1,38		
55	0,00	0,70	1,96	0,56	1,69	0,20	0,94	0,44		

Tabelle IV.

Abstand der Ausbreitungskugel von den nächsten Punkten der reziproken Zwillingsgitter, gemessen längs der [001]-Stacheln in  $b_w$  als Einheit.

Nickel-Aufnahme von Brück.

$hk$	$\bar{h}$	$k$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{3}, +\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}, +\frac{2}{3}$
44	0,17	0,80	1,73	0,45	2,06	0,04	0,52	0,72		
42	0,70	0,01	0,29	1,65	0,09	1,85	0,91	0,48		
40	2,00	2,00	0,40	0,40	1,18	1,18	1,08	1,08		
42	0,01	0,70	1,65	0,29	1,85	0,09	0,48	0,91		
44	0,80	0,17	0,45	1,73	0,04	2,06	0,72	0,52		
46	2,29	2,38	0,01	0,09	1,47	1,63	1,49	1,36		
24	0,31	0,99	0,71	1,32	1,10	0,15	1,90	0,19		
22	0,91	0,45	1,47	0,78	0,40	1,29	0,01	1,94		
20	1,14	1,14	0,50	0,50	0,69	0,69	0,67	0,67		
22	0,45	0,91	0,78	1,47	1,29	0,40	1,94	0,01		
24	0,99	0,31	1,32	0,71	0,15	1,10	0,19	1,90		
26	0,83	0,76	0,89	0,71	0,98	1,13	0,24	0,39		

Tabelle IV. (Fortsetzung.)

$\lambda k$	$k$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$
04	0,00	2,04	2,29	0,32	0,81	0,25	0,44	1,21	
02	2,12	0,15	0,19	2,21	0,28	1,00	1,02	0,41	
00	1,51	1,51	1,51	1,51	2,35	2,35	2,35	2,35	
02	0,15	2,12	2,21	0,19	1,00	0,28	0,41	1,02	
04	2,04	0,00	0,32	2,29	0,25	0,81	1,21	0,44	
06	1,21	1,13	1,46	1,53	2,08	1,93	2,57	2,61	
24	1,72	1,01	0,63	0,77	0,24	2,13	0,23	1,65	
22	0,93	1,57	0,63	0,69	2,10	0,05	1,47	0,18	
20	0,45	0,45	1,27	1,27	0,69	0,69	0,55	0,55	
22	1,57	0,93	0,69	0,63	0,05	2,10	0,18	1,47	
24	1,01	1,72	0,77	0,63	2,13	0,24	1,65	0,23	
26	0,16	0,09	1,62	1,55	0,96	1,11	0,14	0,29	
44	0,22	1,15	0,10	0,61	1,38	0,06	0,74	1,15	
42	1,25	0,06	0,48	0,18	0,10	1,21	1,33	0,71	
40	0,69	0,69	1,57	1,57	0,80	0,80	0,69	0,69	
42	0,06	1,25	0,18	0,48	1,21	0,10	0,71	1,33	
44	1,15	0,22	0,61	0,10	0,06	1,38	1,15	0,74	
46	0,99	1,07	1,20	1,27	0,57	0,40	0,29	0,43	

Die beiden ersten Tabellen beziehen sich auf Stacheln durch ganz-zahlige Punkte, die mehreren Zwillingsgittern und dem Ausgangsgitter gemeinsam angehören. In den übrigen Tabellen sind nur Drittel-punkte aufgeführt, denen wesentlich schwächere Beugungsflecke zu-kommen. Daher ist es verständlich, wenn in den Tabellen V und VI die Stacheln beträchtlich kürzer sind als in den Tabellen I und II. Auch der viel schnellere Abfall der Stachellängen der Tabellen V und VI zum Rand der Aufnahmen hin steht damit im Einklang. Ganz aus der Reihe fallen die Tabellen III und IV. Bei den ungewöhnlich großen Abständen von rund  $2b$  handelt es sich um starke Beugungsflecke; dagegen gibt es in diesen Tabellen sogar für die Aufnahmenmitten Abstände von rund  $0,3b$ , bei denen keine Flecke erscheinen. Das bedeutet, daß die Voraus-setzungen, die den Tabellen III und IV zugrunde liegen, nicht der Wirk-lichkeit entsprechen: die reziproken Gitter der Zwillinge überlagern sich nicht einfach, sondern es treten Maxima auf, die ihre Existenz Gitter-störungen in Grenzgebieten verdanken.

In den Tabellen V und VI sind diejenigen Drittelpunkte, die sowohl Gitterstörungen als reziproken Zwillingsgittern angehören, durch Stern-chen hervorgehoben. Auf den Aufnahmen sind das Beugungsflecke, die kräftiger sind als benachbarte, von Störungspunkten allein herrührende Flecke. So sind z. B. in der Silberaufnahme die gemeinsamen Beugungs-

Tabelle V. Abstand der Ausbreitungskugel von den nächsten Gitterstörungspunkten längs der [001]-Stacheln.

$\lambda \quad k$		Silber-Aufnahme von Brück.							
$hk$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$	
57	0,44*	0,36	0,15*	0,23	0,23	0,10*	0,30	0,17	
55	0,25	0,20*	0,01	0,05*	0,03*	0,05	0,45	0,37	
53	0,13	0,10	0,10	0,08	0,09	0,15	0,55*	0,49*	
51	0,07*	0,07	0,13*	0,13	0,17	0,17*	0,57	0,57	
51	0,07	0,09*	0,11	0,13*	0,16*	0,14	0,53	0,57	
53	0,14	0,17	0,03	0,06	0,11	0,04	0,45*	0,51*	
55	0,27*	0,32	0,12*	0,07	0,01	0,12*	0,29	0,40	
37	0,15	0,22	0,26*	0,32	0,37*	0,50	0,48	0,61	
35	0,33*	0,28	0,10	0,15*	0,56	0,65*	0,34	0,42	
33	0,21	0,19	0,01	0,03	0,65	0,61	0,25*	0,30*	
31	0,15	0,15*	0,08*	0,08	0,59	0,59	0,23	0,23	
31	0,16*	0,18	0,00	0,02*	0,59	0,72*	0,25	0,21	
33	0,22	0,26	0,08	0,05	0,65	0,64	0,35*	0,28*	
35	0,31	0,26	0,22*	0,16	0,59*	0,48	0,50	0,39	
17	0,10*	0,07	0,23	0,17	0,45	0,31*	0,00	0,13*	
15	0,19	0,23*	0,39	0,35	0,25*	0,17	0,15*	0,05	
13	0,30	0,34	0,49*	0,46*	0,14	0,09	0,23	0,18	
11	0,35*	0,35	0,51	0,51	0,07	0,06*	0,25	0,25*	
11	0,35	0,34*	0,49	0,50	0,07*	0,10	0,22*	0,25	
13	0,29	0,25	0,41*	0,45*	0,12	0,19	0,12	0,20	
15	0,16*	0,10	0,26	0,32	0,24	0,34*	0,03	0,08*	
17	0,46	0,53	0,66	0,60*	0,01*	0,15	0,24*	0,29	
15	0,64	0,65	0,52*	0,56	0,20	0,30*	0,09	0,18*	
13	0,59*	0,56*	0,42	0,45	0,33	0,28	0,01	0,06	
11	0,53	0,53	0,39	0,40*	0,26*	0,25	0,01*	0,01	
11	0,54	0,55	0,41*	0,40	0,26	0,30*	0,01	0,01*	
13	0,59*	0,64*	0,50	0,45	0,31	0,28	0,11	0,04	
15	0,61	0,56	0,64	0,59*	0,23*	0,11	0,26*	0,15	
37	0,49	0,42*	0,30*	0,37	0,25	0,11	0,13	0,00	
35	0,31*	0,27	0,14	0,19*	0,05	0,04	0,27	0,18	
33	0,19	0,17	0,05	0,08	0,07*	0,13*	0,35*	0,30*	
31	0,14	0,13*	0,01*	0,02	0,14	0,15	0,38	0,36	
31	0,14*	0,16	0,04	0,03*	0,14	0,11	0,34	0,37	
33	0,20	0,24	0,12	0,09	0,09*	0,02*	0,25*	0,31*	
35	0,33	0,39*	0,27*	0,21	0,03	0,14	0,09	0,13	
57	0,15*	0,09	0,01	0,05	0,10	0,23*	0,43	0,29*	
55	0,02	0,07*	0,17	0,12	0,29*	0,38	0,57*	0,48	
53	0,14	0,16	0,26*	0,23*	0,41	0,46	0,65	0,60	
51	0,20*	0,20	0,29	0,29	0,48	0,49*	0,66	0,67*	
51	0,19	0,17*	0,27	0,28	0,48*	0,45	0,64*	0,67	
53	0,12	0,09	0,19*	0,22*	0,43	0,36	0,55	0,62	
55	0,00*	0,05	0,04	0,10	0,31	0,20*	0,40	0,44*	

Tabelle VI. Abstand der Ausbreitungskugel von den nächsten Gitterstörungspunkten längs der [001]-Stacheln.

Nickel-Aufnahme von Brück.

$h$	$k$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$
44	0,17*	0,14	0,27	0,21	0,06	0,04*	0,52*	0,62	
42	0,04	0,01*	0,37	0,35	0,09*	0,15	0,43	0,48*	
40	0,00	0,00	0,40*	0,40*	0,16	0,16	0,42	0,42	
42	0,01*	0,04	0,35	0,37	0,15	0,09*	0,48*	0,43	
44	0,14	0,17*	0,21	0,27	0,04*	0,06	0,62	0,52*	
46	0,29	0,38	0,01*	0,09*	0,13	0,29	0,51	0,64	
24	0,31*	0,35	0,63	0,66	0,24	0,15*	0,10	0,19*	
22	0,43	0,45*	0,53	0,56	0,10*	0,05	0,01*	0,06	
20	0,48	0,48	0,50*	0,50*	0,03	0,03	0,01	0,01	
22	0,45*	0,43	0,56	0,53	0,05	0,10*	0,06	0,01*	
24	0,35	0,31*	0,66	0,63	0,15*	0,24	0,19*	0,10	
26	0,17	0,10	0,45	0,63	0,32	0,47	0,24	0,27	
04	0,00*	0,04	0,29	0,32*	0,15	0,25*	0,44*	0,55	
02	0,12	0,15*	0,19*	0,21	0,28*	0,34	0,36	0,41*	
00	0,17	0,17	0,17	0,17	0,35	0,35	0,35	0,35	
02	0,15*	0,12	0,21	0,19*	0,34	0,28*	0,41*	0,36	
04	0,04	0,00*	0,32*	0,29	0,25*	0,15	0,55	0,44*	
06	0,13	0,21	0,12	0,19	0,08	0,07	0,57	0,61	
24	0,28	0,33	0,63*	0,57	0,24*	0,13	0,23*	0,31	
22	0,41	0,43	0,63*	0,65	0,10	0,05*	0,13	0,18*	
20	0,45*	0,45*	0,61	0,61	0,08	0,08	0,11	0,11	
22	0,43	0,41	0,65	0,63*	0,05*	0,10	0,18*	0,13	
24	0,33	0,28	0,57	0,63*	0,13	0,24*	0,31	0,23*	
26	0,16*	0,09*	0,38	0,45	0,30	0,45	0,14	0,29	
44	0,22*	0,19	0,10*	0,05	0,04	0,06*	0,60	0,49	
42	0,09	0,06*	0,18	0,18*	0,10*	0,13	0,67	0,63	
40	0,03	0,03	0,23	0,23	0,14	0,14	0,65	0,65	
42	0,06*	0,09	0,18*	0,18	0,13	0,10*	0,63	0,67	
44	0,19	0,22*	0,05	0,10*	0,06*	0,04	0,49	0,60	
46	0,33	0,41	0,14	0,07	0,09	0,26	0,29*	0,43*	

flecke  $x = -2\frac{2}{3}$ ,  $y = \pm \frac{2}{3}$  bedeutend stärker als die Flecke  $x = -2\frac{2}{3}$ ,  $y = \pm 1\frac{1}{3}$ ; ebenso  $x = 3\frac{1}{3}$ ,  $y = \pm \frac{2}{3}$  stärker als  $x = 3\frac{1}{3}$ ,  $y = \pm 1\frac{1}{3}$  usw. Die Längen der Stachelabschnitte sind für die genannten Punkte nahezu gleich. In den randlichen Aufnahmeteilen treten Beugungsflecke stellenweise überhaupt nur an gemeinsamen Punkten auf. Damit ist außer der Existenz periodischer Gitterfehler auch die Anwesenheit eingelagerter Zwillingschichten nachgewiesen.

Bei genauer Betrachtung der Aufnahmen entdeckt man auf ihnen noch eine Reihe sehr schwacher Interferenzpunkte, die weder als Punkte



eines Zwillings 3. Ordnung, noch als Störungspunkte der betrachteten Art gedeutet werden können. Es sind dies auf der Silberaufnahme die Punkte:  $(-2, \pm \frac{5}{3}, z_1)$ ,  $(-2, \pm \frac{1}{3}, z_1)$ ,  $(-\frac{5}{3}, \pm 2, z_1)$ ,  $(-\frac{5}{3}, 0, z_1)$ ,  $(0, -\frac{17}{3}, z_1)$ ,  $(\frac{5}{3}, 0, z_2)$ ,  $(2, \pm \frac{5}{3}, z_2)$ ,  $(2, \pm \frac{1}{3}, z_2)$ ,  $(\frac{10}{3}, \pm 2, z_3)$ ,  $(\frac{10}{3}, 0, z_3)$ ; auf der Nickelaufnahme:  $(-\frac{8}{3}, \pm 2, z_4)$ ,  $(-\frac{8}{3}, 0, z_4)$ ,  $(\frac{8}{3}, \pm 2, z_5)$ ,  $(\frac{8}{3}, 0, z_5)$ ,  $(-\frac{16}{9}, \pm \frac{2}{9}, z_6)$ ,  $(\frac{16}{9}, \pm \frac{2}{9}, z_7)$ . Die  $z$ -Koordinaten lassen sich nicht direkt aus den Aufnahmen ablesen. Nimmt man jedoch an, daß es sich in allen Fällen um Punkte handelt, die nicht weit von der Ausbreitungskugel liegen, so wird  $z_1 = \frac{1}{3}$ ,  $z_2 = -\frac{1}{3}$ ,  $z_3 = -\frac{2}{3}$ ,  $z_4 = \frac{4}{3}$ ,  $z_5 = -\frac{4}{3}$ . Das sind nach *KP*, Kap. 21 ebenfalls Störungspunkte, die dann erscheinen, wenn zwei Zwillingsgitter nach (001) des Ausgangsgitters verzwillingt sind<sup>1)</sup>. Die von der Störung betroffenen gemeinsamen Netzebenen beider Gitter liegen parallel  $\langle 110 \rangle$ -Ebenen des Ausgangsgitters und haben nach *KP*, Kap. 14 das Symbol  $\langle 114 \rangle$ . Eine Periode der Gitterstörung umfaßt 18 verschieden besetzte parallele Netzebenen. Diese hohe Zahl macht die geringe Stärke der Störungsflecke verständlich. Es gibt dafür aber noch einen zweiten Grund: auch bei den zuletzt behandelten Störungen kann sich das Ausgangsgitter als Puffer einschalten und die Intensität der Störungsflecke der ersten Art (S. 419) auf Kosten der zweiten steigern.

Die schwachen Interferenzflecke  $x = \pm \frac{16}{9}$ ,  $y = \pm \frac{2}{9}$  der Nickel-Aufnahme werden nicht durch Störungen hervorgerufen, sondern wie die Neun im Nenner zeigt, durch Zwillingsgesetze 9. Ordnung, also Gesetze nach  $\langle 221 \rangle$  und  $\langle 411 \rangle$ , die nach *KP*, Kap. 4 beide zu den gleichen Gitterlagen führen. Mit Hilfe der Gleichungen *KP* (2) lassen sich diesen Flecken die reziproken Gitterpunkte (020) und (0 $\bar{2}$ 0) der Zwillinge nach  $[\bar{2}21]$  und  $[\bar{2}\bar{2}1]$  zuordnen und die Koordinaten  $z_6$  und  $z_7$  berechnen. Die Daten sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Punkt der Fig. 2 $x \quad y$	Gitterpunkt	des Zwillings nach	$z$	Niveau der Ausbreitungskugel	Abstand von der Ausbreitungskugel
16/9 2/9	(0 $\bar{2}$ 0)	$[\bar{2}21]$	$-8/9$	-0,84	0,05
16/9-2/9	(020)	$[\bar{2}\bar{2}1]$	$-8/9$	-0,84	0,05
-16/9-2/9	(020)	$[\bar{2}21]$	8/9	0,90	0,04
-16/9 2/9	(0 $\bar{2}$ 0)	$[\bar{2}\bar{2}1]$	8/9	0,90	0,04

1) D. h., wenn die Zwillingschichten parallel zwei Oktaederebenen liegen, die sich längs Oktaederkanten berühren.

### 8. Hexagonale Gitter.

Da beim Nickel auch die hexagonale dichteste Kugelpackung als Modifikation vorkommt, ist es denkbar, daß sich auf die *NaCl*-Spaltfläche an Stelle der vier Zwillingsgitter ebenso viele hexagonale Gitter niederschlagen, deren Hauptachsen parallel den [111]-Kanten des Ausgangsgitters liegen. Nach *KP*, Kap. 16 u. 18 kann man die ideale hexagonale Kugelpackung als quasikubisches Gitter 6. Ordnung auffassen; es müßten daher Sechstelpunkte auftreten. Solche Punkte fehlen aber in den Aufnahmen; folglich scheidet die hexagonale Kugelpackung als wesentlicher Bestandteil der Folie aus. Ein wenig wahrscheinliches Gitter aus zwei um  $c/2$  gegeneinander verschobenen hexagonalen Kugelpackungen, das nur Drittpunkte neben ganzzahligen aufweist (*KP*, Kap. 19, 2), kann auf die gleiche Weise ausgeschlossen werden, wie die einheitlichen Zwillingsgitter im vorhergehenden Kapitel.

### 9. Die regelmäßige Verwachsung von Steinsalz mit Silber und Nickel.

Brück fand, daß beim Aufwachsen der Nickel- und Silberschichten auf Steinsalz die Würfelkanten der Metallgitter denen des Steinsalzgitters parallel sind. Dagegen legen sich nach früheren Beobachtungen, die auch von Brück bestätigt wurden, beim Aufkristallisieren von *NaCl* auf Silber zwei Würfelkanten des *NaCl*-Gitters parallel den Flächen-diagonalen der Silberwürfel.

Die bisherige Erfahrung lehrte, daß zwei Gitter dann miteinander verwachsen können, wenn in beiden etwa gleich große Abstände zwischen analogen Atomen vorkommen; in den verwachsenen Gittern liegen die ähnlichen Abstände parallel. Die Regel ist erfüllt bei der Diagonalverwachsung von *NaCl* auf Silber: einer Strecke von  $\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 5,628 \text{ \AA} = 3,98 \text{ \AA}$  im *NaCl* entspricht die Strecke  $4,08 \text{ \AA}$  des Silbergitters.

Das von Brück gefundene Verwachsungsgesetz zwischen Silber oder Nickel und Steinsalz scheint mit der Regel nicht vereinbar zu sein<sup>1)</sup>; desgleichen die vom gleichen Autor beobachteten Verwachsungen von aufgedampften *Fe*-, *Cr*-, *Al*- und *Au*-Schichten mit Steinsalz. Brück stellt daher eine neue Regel auf, wonach die Orientierung der verwachsenden Gitter nur durch »das Minimum der Summe aller Atomabstände zwischen beiden Gitterflächen« bestimmt wird. Er erläutert diese Annahme an einer Reihe von Verwachsungen, jedoch stets nur für eine

1) Es korrespondieren  $5,628 \text{ \AA}$  im Steinsalz mit  $4,08 \text{ \AA}$  im Silber und  $3,52 \text{ \AA}$  im Nickel.

einzigste Gitterzelle. Für die benachbarten Zellen gilt Brücks Regel nicht mehr.

Bei der Annahme von Zwillingsgittern führen jedoch auch die Aufnahmen von Brück zur Bestätigung der alten Regel der gleichen Gitterabstände und damit zu einer einleuchtenden Deutung der Aufwachsung und des Baues der Metallfolien.

Dabei dürfen wir voraussetzen, daß die Atome des homöopolaren Metallgitters den Ionen des Steinsalzgitters gegenüber sich wie Ionen verhalten. Dann beruht der Zusammenhang von Metall und Steinsalz hauptsächlich auf der Anziehung zwischen den Chlorionen und den Metallatomen. Als Ionenradien können wir für die Abstände  $Ni-Cl$  und  $Ag-Cl$  ihre Größen nach Goldschmidt benutzen:

$$\begin{aligned}d_{Ni-Cl} &= 0,78 \text{ \AA} + 1,81 \text{ \AA} = 2,59 \text{ \AA}, \\d_{Ag-Cl} &= 2,77 \text{ \AA} \text{ (aus } a_{Ag-Cl} = 5,54 \text{ \AA}).\end{aligned}$$

Wir dürfen jedoch die Ionenradien nicht für die Berechnung der Abstände zwischen Metallionen verwenden, denn hier sind erfahrungsgemäß<sup>1)</sup> die Abstände infolge der elektrostatischen Abstoßung stets wesentlich größer als die Summe der entsprechenden Ionenradien und annähernd gleich der Summe der Radien neutraler Atome. Dafür erhält man nach Goldschmidt

$$\begin{aligned}d_{Ag-Na} &= 1,44 \text{ \AA} + 1,86 \text{ \AA} = 3,30 \text{ \AA}, \\d_{Ni-Na} &= 1,24 \text{ \AA} + 1,86 \text{ \AA} = 3,10 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

#### 10. Aufwachsung von $NaCl$ auf Silber.

Untersuchen wir zunächst die Aufwachsung von Natriumchlorid auf ein Metallgitter, z. B. auf Silber. Auf eine flächenzentrierte Würfelfläche des Silbergitters, dessen Atome in der Fig. 3 als schwarze Punkte eingetragen sind, werden sich zuerst  $Cl$ -Ionen niederschlagen. Der Abstand zwischen zwei  $Cl$ -Ionen ist nach V. M. Goldschmidt  $3,62 \text{ \AA}$ , in den meisten Verbindungen jedoch etwas größer, im Steinsalz z. B. parallel einer Würfelflächendiagonalen  $3,98 \text{ \AA}$ . Er stimmt in der Größe gut mit der Gitterkonstanten des Silbers überein. Auf die Würfelflächen der (001)-Fläche des Silbergitters können sich die Diagonalen einer Würfelfläche des Steinsalzgitters legen. Alle  $Cl$ -Ionen lagern sich etwa an die Eckpunkte der Elementarwürfel des Silbers, um  $2,77 \text{ \AA}$  senkrecht zur (001)-Fläche von ihnen entfernt. Durch die erste Schicht von  $Cl$ -Ionen ist die  $Cl$ -Packung des Steinsalzgitters festgelegt.

1) G. Menzer, Z. Kristallogr. 69 (1928) 394; P. Niggli, Z. Kristallogr. 76 (1930) 235.

Bei einer normalen (001)-Netzebene des Steinsalzgitters müßten sich über den flächenzentrierenden Atomen des Silbergitters die *Na*-Ionen einfügen. Das ist jedoch nicht möglich, weil die *Na*-Ionen von den Silberatomen mindestens 3,30 Å entfernt sein müssen und daher aus der Netzebene herausgedrückt würden. Der ersten (001)-Netzebene des wachsenden Steinsalzgitters fehlen somit die *Na*-Ionen. Die zweite Netzebene ist jedoch schon normal besetzt.

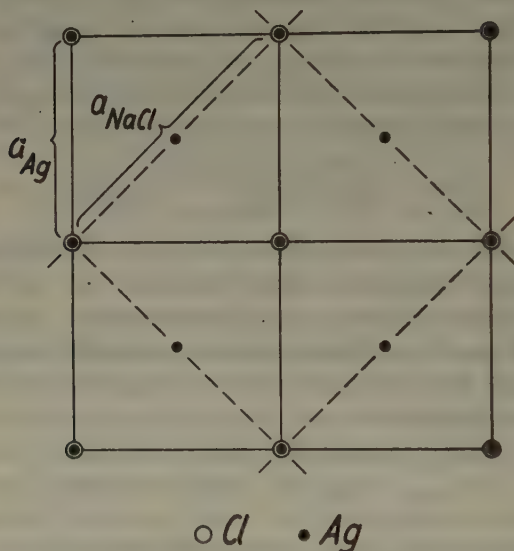


Fig. 3. Aufwachsung von Steinsalz auf Silber. *Ag*-Atome in der Abbildungsebene, *Cl*-Ionen 2,77 Å über den *Ag*-Atomen. Die Kanten der *Ag*-Würfel sind ausgezogen, diejenigen der *NaCl*-Würfel gestrichelt.

#### 11. Aufwachsung von Silber und Nickel auf Steinsalz.

Wenn sich, umgekehrt, Silber oder Nickel auf Steinsalz niederschlägt (Fig. 4), so lagern sich die Metallatome nur an die *Cl*-Ionen; die Plätze über den *Na*-Ionen müssen frei bleiben. Die erste Silberschicht ist eine (001)-Netzebene des Silbergitters, der die flächenzentrierenden Atome fehlen. Infolge dieser Lücken wird durch die erste Metall-Netzebene die dichteste Kugelpackung des Metallgitters nicht eingeleitet. Jedes neue Atom, das sich an diese Schicht legt, z. B. das Atom *c*, bildet die Spitze eines gleichschenkligen Dreiecks, dessen Basis die Verbindungslinie der Atome *a* und *b* ist. Es kann sich in einer zu *ab* senkrechten Ebene nach *d* oder *e* hin so weit bewegen, bis der Mindestabstand *Ag*-*Na* oder *Ni*-*Na* erreicht wird. Es besteht kein Grund für die Aus-



bildung einer einheitlichen zweiten (001)-Netzebene von Metallatomen. Daher wird sich im allgemeinen auf der Steinsalz-Spaltfläche kein Metallgitter in Diagonalstellung ausbilden. Das haben auch die Versuche von Brück bestätigt.

Das einfachste Verwachsungsgesetz, nach dem jede Elementarwürfelkante des Metallgitters mit einer Würfelkante des Steinsalzgitters zusammenfällt, mußte wegen des großen Unterschiedes der Gitterkonstanten ausscheiden (Kap. 9). Das nächst einfache Gesetz ist eine Parallelverwachsung, bei der die dreifache Kantenlänge des Metall-

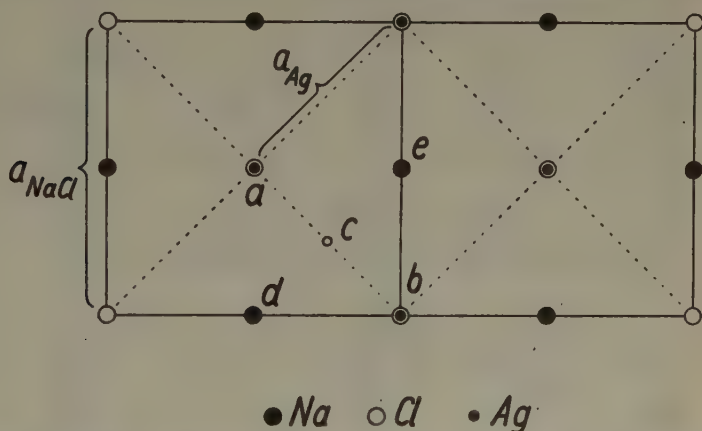


Fig. 4. Diagonalverwachsung von Silber mit Steinsalz. Na- und Cl-Ionen in der Abbildungsebene. Ag-Atome 2,77 Å über den Na- und Cl-Ionen. Das durch einen kleinen Kreis bezeichnete Ag-Atom c liegt über den übrigen Ag-Atomen. Ausgezogen sind die Würfelkanten des NaCl-Gitters, gestrichelt diejenigen des Ag-Gitters.

gitters  $3a_M$  der doppelten des Steinsalzgitters  $2a_{NaCl}$  entspricht. Es ist  $3a_{Ag} = 3 \cdot 4,08 \text{ Å} = 12,24 \text{ Å}$ ,  $3a_{Ni} = 3 \cdot 3,52 \text{ Å} = 10,56 \text{ Å}$ ,  $2a_{NaCl} = 11,256 \text{ Å}$ . Die Abweichungen betragen beim Silber + 8,7%, beim Nickel – 6,2%.

Das Metallgitter kann als Ausgangsgitter auf das Steinsalz aufwachsen, d. h. seine Hauptachsen (Koordinatenachsen) liegen parallel denen des Steinsalzgitters. In bezug auf die Koordinatenachsen des Ausgangsgitters hat aber auch ein Gitter, das nach  $\langle 111 \rangle$  mit dem Ausgangsgitter verzwillingt ist, die Identitätsperiode  $3a_M$  (KP, Kap. 13). Daher können sich solche »Zwillingsgitter« auch direkt auf die Steinsalzunterlage niederschlagen. Wie wir sogleich sehen werden, ist die Entstehung der Zwillingsgitter auch viel wahrscheinlicher, als die des Ausgangsgitters.

In der Fig. 5 ist das Aufwachsen eines parallelen Silbergitters und in der Fig. 6 das Aufwachsen eines Zwillingsgitters nach (111) dargestellt. In beiden Fällen stützen sich die Silberatome in den Ecken und Mittelpunkten der Zeichnungen auf *Cl*-Ionen. Der Abstand zwischen solchen übereinander liegenden *Ag*-Atomen und *Cl*-Ionen sei  $d_{Ag-Cl}$ . Die Silberatome auf beiden Quadratdiagonalen der Fig. 5 und auf der gestrichelten Diagonalen der Fig. 6 haben mit Ausnahme der bereits

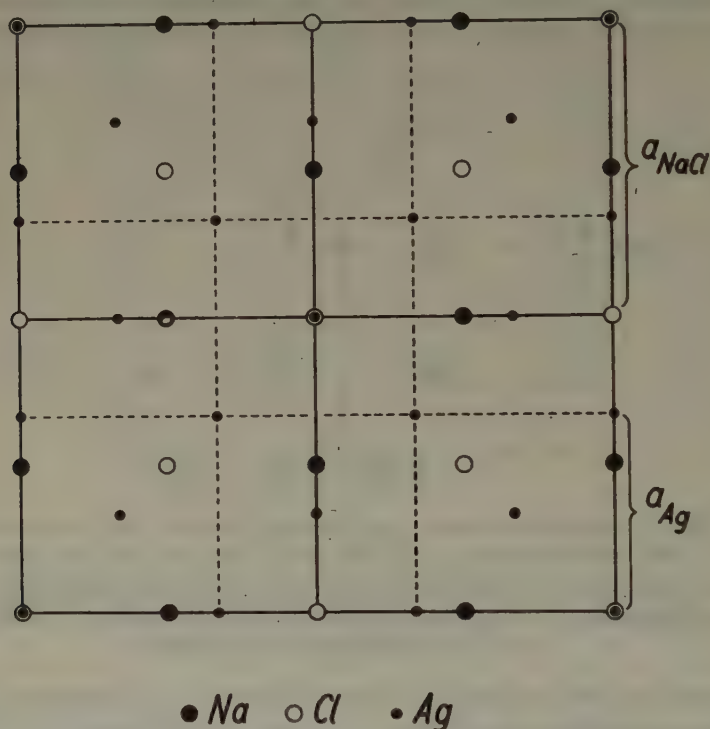


Fig. 5. Parallelverwachsung von Silber mit Steinsalz. (Höhe der *Na*-, *Cl*- und *Ag*-Atome wie in Fig. 4.)

erwähnten Atome einen etwas größeren Abstand von den nächsten *Cl*-Ionen:  $d'_{Ag-Cl} = \sqrt{d_{Ag-Cl}^2 + \frac{1}{8} a_{Ag}^2}$ . Alle übrigen *Ag*-Atome der Fig. 5 liegen in der Nähe von *Na*-Ionen, um  $d_{Ag-Na} = \sqrt{d_{Ag-Cl}^2 + \frac{1}{16} a_{Ag}^2}$  von ihnen entfernt.

Setzt man  $d_{Ag-Cl} = 2,77 \text{ \AA}$ ,  $a_{Ag} = 4,08 \text{ \AA}$ , so wird  $d'_{Ag-Cl} = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ag-Na} = 2,95 \text{ \AA}$ . Der letzte Abstand ist wesentlich kleiner als der kleinste auf Grund der Atomradienhypothese zu erwartende Wert von



Ein Vergleich der Fig. 6 und *KP*, Fig. 2 zeigt, wie die aufeinanderfolgenden (111)-Netzebenen des Zwillingsgitters nach (111) auf das Steinsalzgitter aufstoßen. Die Schicht *A* der dichtesten kubischen Kugelpackung möge sich auf das *Cl*-Ion *a* und damit auf die *Cl*-Ionen *a'* stützen. Zwischen *a* und *a'* liegen je zwei *Ag*-Atome, die den Abstand  $d'_{Ag-Cl} = 3,12 \text{ \AA}$  vom nächsten *Cl*-Ion haben und daher aus der Gittergeraden etwas herabsinken könnten. Sie werden jedoch daran durch die *Na*-Ionen *h* gehindert, die sich im Abstand

$$d''_{Ag-Na} = \sqrt{\frac{5}{16} a_{Ag}^2 + d_{Ag-Cl}^2} = 3,59 \text{ \AA}$$

von ihnen befinden. Der Abstand  $d''_{Ag-Na}$  ist dem vorher berechneten Abstand  $d'_{Ag-Na} = 3,53 \text{ \AA}$  fast gleich. Die nächste Schicht *B* der dichtesten Kugelpackung stützt sich mit den *Ag*-Atomen *b* und *c* auf *Na*-Ionen. Auf das Atom *g*, das einen etwas größeren Abstand von den *Na*-Ionen hat, folgen wieder zwei *Ag*-Atome, die *Na*-Ionen berühren, usw. Die *C*-Schicht hat mit dem *NaCl*-Gitter überhaupt keine Berührung, wird also nur von der vorhergehenden *B*-Schicht und der folgenden *A*-Schicht, die sich wie die erste *A*-Schicht verhält, getragen.

Die Aufwachsung des Nickelgitters ist ganz ähnlich der des Silbergitters. Bei der Verwachsung des Ausgangsgitters mit der Steinsalzunterlage würde wieder ein Abstand  $d_{Ni-Na}$  auftreten, der wesentlich kleiner als die Summe der Atomradien  $3,10 \text{ \AA}$  ist:  $d_{Ni-Na} = 2,74 \text{ \AA}$ . Dagegen liegen die beiden, bei der Aufwachsung des Zwillingsgitters vorkommenden *Ni*—*Na*-Abstände wieder nur wenig über dem kleinsten möglichen Wert von  $3,10 \text{ \AA}$ . Sie sind auch untereinander praktisch gleich:  $d'_{Ni-Na} = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $d''_{Ni-Na} = 3,24 \text{ \AA}$ .

Für die Berechnung der Atomabstände wurden die üblichen Gitterkonstanten von *Ag* und *Ni* eingesetzt. In Wirklichkeit wird die Gitterkonstante des Metalls an der Steinsalzoberfläche durch das Steinsalzgitter beeinflusst. Da jedoch einer Dilatation des Metallgitters parallel zur Aufwachsungsfläche höchstwahrscheinlich eine Kontraktion senkrecht dazu entspricht (und umgekehrt) und weil in alle Abstandsformeln nur ein Bruchteil von  $a_M^2$  neben dem vollen Betrag von  $d_{M-Cl}^2$  eingeht, kann der durch die Vernachlässigung der Deformation bedingte Fehler die Atomabstände höchstens um einige Einheiten der zweiten Dezimale verändern.

Bei dem betrachteten Verwachsungsgesetz unterscheiden sich die parallelen Strecken  $3a_M$  und  $2a_{NaCl}$  um 8 bzw. 6%. Die Verwachsungsgesetze  $4a_{Ag} : 3a_{NaCl} = 16,32 \text{ \AA} : 16,88 \text{ \AA}$  und  $8a_{Ni} : 5a_{NaCl} = 28,16 \text{ \AA} : 28,44 \text{ \AA}$  würden wesentlich geringere Unterschiede aufweisen. Beide sind jedoch



unwahrscheinlich, weil sich die Atome des Metallgitters den *Na*-Ionen bis auf Abstände nähern müßten, die beträchtlich kleiner als die Summe der Atomradien sind. In beiden Fällen sind Zwillingslagen des aufwachsenden Gitters unmöglich, weil es keine Zwillinge gerader Ordnung gibt (KP, Kap. 2).

## 12. Versuch zur Deutung des Aufwachsungsvorganges.

Bei der Anlagerung des Silbers (Fig. 6) wird sich vermutlich zunächst ein Silberatom *a* an ein *Cl*-Ion legen, dann ein zweites Silberatom *b* an das erste und ein drittes *c* an die ersten zwei. Die Atome *b*, *c* werden durch die *Cl*-Ionen *d*, *e*, *f* an das *NaCl*-Gitter herangezogen bis zur Berührung mit den nächsten *Na*-Ionen. Da das *NaCl*-Gitter symmetrisch zu den Richtungen *ad* und *af* ist, ist auch Symmetrie des Dreiecks *abc* in bezug auf diese Richtungen zu erwarten. Es ergeben sich daher für das Dreieck die beiden in Fig. 6 und 7 eingezeichneten Stellungen. Die in Fig. 7 dargestellte Lage führt zu keiner Gitterverwachsung, weil die Atome *b* und *c* durch das *Na*-Ion *d* und die *Cl*-Ionen *f* auseinandergetrieben werden.

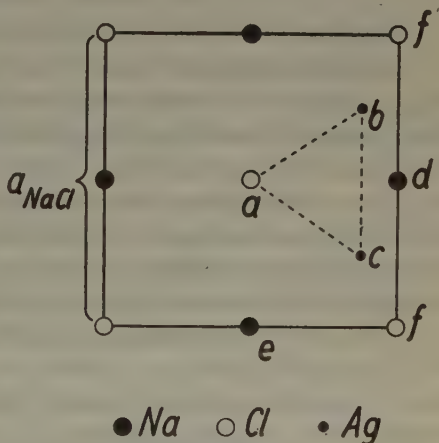


Fig. 7. *Na*- und *Cl*-Ionen in der Abbildungsebene, *Ag*-Atome über ihr.

Durch die drei Punkte *a*, *b*, *c* und ihre Lage bezüglich des *NaCl*-Gitters ist die dichteste Kugelpackung des Silbergitters und deren Lage gegenüber dem Ausgangsgitter bis auf die Reihenfolge der zum Dreieck *abc* parallelen Netzebenen bestimmt. Je nachdem, ob der Platz über dem Mittelpunkt des Dreiecks mit einem weiteren Atom besetzt wird oder frei bleibt, baut sich ein Zwillingsgitter nach (111) oder nach (221) auf. Die Gitterkonstante des Zwillingsgitters nach (221) ist, längs der Koordinatenachsen des Ausgangsgitters gemessen,  $9a_w$  (KP, Kap. 2). Es würden nur wenige dichtest gepackte Netzebenen dieses Gitters auf das *NaCl*-Gitter stoßen: auf einen schmalen Brückenpfeiler *abc* würde ein weiter Brückenbogen bis zum nächsten Pfeiler folgen. Aus diesem Grunde ist das Aufwachsen von Zwillingsgittern nach  $\langle 221 \rangle$  wenig wahrscheinlich. Trotzdem kommen sie, wie wir am Schluß des

Kap. 7 gesehen haben, in geringem Umfange vor. Vielleicht entstehen sie auch gar nicht direkt am Steinsalz, sondern als Gitter, die mit den üblichen  $\langle 111 \rangle$ -Zwillingen nach  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ , ... und infolgedessen, wie man durch zweimalige Anwendung der Gleichungen  $KP$  (1) leicht einsehen kann, mit dem Ausgangsgitter nach  $\langle 221 \rangle$ , ... verzwillingt sind.

Dieses Kapitel führt zu dem überraschenden Schluß, daß man, umgekehrt zu dem hier eingeschlagenen Weg, nur durch Anwendung der Atomradienhypothese auf die Anlagerung einer Gruppe von drei sich berührenden Metallatomen an das Steinsalzgitter zwangsläufig zu dem Aufbau der Metallschichten aus Zwillingsgittern nach  $\langle 111 \rangle$ , und in untergeordnetem Maße nach  $\langle 221 \rangle$ , kommen muß.

### 13. Systematische Verschiebung der Beugungsflecke.

Brücks Aufnahmen weisen eine eigentümliche Verschiebung der Beugungsflecke auf. Ständen nämlich die Stacheln senkrecht auf der Oberfläche der Metallfolien, also senkrecht auf (001), so müßten die Geraden durch alle Punkte mit  $h = \text{const}$  ( $= 7, 6, 5, \dots$ ) äquidistant sein bis auf eine geringe Zunahme mit wachsendem  $|h|$ , die durch die endliche Größe des Radius  $R$  der Ausbreitungskugel bedingt und von der Größenordnung der Ablesungsfehler ist. Z. B. müßten in der Silberaufnahme die Abstände zwischen den Reihen  $h = 5$  und  $h = 3$  oder  $h = 2$  und  $h = 0$  usw. doppelt so groß sein wie zwischen den Reihen  $h = 3$  und  $h = 2$  oder  $h = -2$  und  $h = -3$ . Das ist jedoch nicht der Fall; der kleinere Abstand verhält sich zum größeren nicht wie 1 : 2, sondern wie 1,11 : 2,00. Nimmt man jedoch an, daß stachelähnliche Verlängerungen der Gitterpunkte in die Richtung des Primärstrahls fallen, was einer nicht vollkommen parallelen Anordnung der Mosaikblöcke entsprechen würde, so berechnet sich für einen Winkel  $\varepsilon = 12,5^\circ$  das Verhältnis 1,22 : 2,00.

Die Nickel-Aufnahme ist so arm an ganzzahligen Punkten, daß man nur wenige Geraden durch  $h = \text{const}$  ziehen kann. Der große Winkel  $\varepsilon = 26^\circ$  gestattet jedoch schon die Verschiebung der Geraden, die durch benachbarte Drittelpunkte gehen, mit einiger Genauigkeit abzulesen. Am besten sieht man die Verschiebung am Beugungsfleck ( $3\bar{3}\bar{1}$ ) und seinen vier Satelliten. Aber auch alle übrigen Flecke mit  $h = 3$ , sowie die Flecke um ( $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ ) u. a. lassen die Verschiebung erkennen. Zieht man durch die beiden linken Satelliten des Beugungsfleckes ( $3\bar{3}\bar{1}$ ), also durch die Satelliten mit  $h = 3 - \frac{1}{3}$  eine Gerade und ebenso durch die beiden rechten ( $h = 3 + \frac{1}{3}$ ), so liegt ( $3\bar{3}\bar{1}$ ) nicht in der Mitte zwischen beiden Geraden, wie es bei der Annahme von Stacheln parallel [001] sein müßte,

sondern näher zur linken. Das Verhältnis des Abstandes des Fleckes (331) von der rechten Geraden zum Abstand zwischen beiden Geraden ist  $1,25 : 2$  statt  $1 : 2$ . Unter der Annahme stachelähnlicher Gitterpunktverzerrungen parallel dem Primärstrahl müßte bei  $\varepsilon = 26^\circ$  das Verhältnis  $1,49 : 2,00$  sein.

Bei beiden Metallen liegt der aus Aufnahmen abgelesene Wert des Verhältnisses in der Mitte zwischen den Werten, die einerseits unter der Annahme von Stacheln parallel [001], anderseits für eine subparallele Blockanordnung berechnet wurde. Die einfachste Erklärung hierfür wäre, daß beide Einflüsse sich überlagern. Dann müßten jedoch die Beugungsflecke mindestens eine geringe Verlängerung in der zur  $Y$ -Achse (Kippachse der Folie) senkrechten Richtung zeigen. Davon ist nichts zu sehen. Nimmt man noch die Tatsache hinzu, daß die Beugungsflecke innerhalb der Fehlergrenzen genau in der Mitte zwischen den beiden unter verschiedenen Voraussetzungen berechneten Stellungen liegen, so erscheint die Verschiebung der Beugungsflecke einer sorgfältigen Untersuchung wert.

Die Fleckenverschiebung ändert nichts an der Bestimmung der Folienstruktur. Sie kann nur die Größe des berechneten Kippwinkels  $\varepsilon$  und damit die Stachellängen beeinflussen. Für die randlichen Gebiete der Aufnahmen ist daher in den Werten der Tabellen I bis VI ein Fehler von einigen Einheiten der zweiten Dezimale möglich.

## II. Die Aufnahmen von W. Cochrane am Nickel.

### 14. Indizierung der Aufnahmen.

Cochrane erzeugte elektrolytische Nickelschichten auf angeschliffenen und geätzten (110)-Ebenen von Kupferkristallen. Die freie Oberfläche der Schichten ist keine glatte (110)-Fläche, sondern wird aus langen, schmalen Hügeln (»Wellblech«-Streifen) gebildet, die von Oktaederflächen (111) und (11 $\bar{1}$ ) begrenzt sind<sup>1)</sup>. Die Frage nach der Begrenzung der schmalen, prismenförmigen Erhöhungen an deren Enden ist offengeblieben. Zu ihrer Lösung wollen wir zwei Aufnahmen von Cochrane benutzen, bei deren Erzeugung der Primärstrahl annähernd parallel [110] streifend auf den Kristall traf. Die eine Aufnahme wurde bereits in den Arbeiten von W. Cochrane<sup>2)</sup> und M. v. Laue<sup>3)</sup> abgebildet; eine schematische Darstellung gibt die Fig. 8 wieder. Die zweite Aufnahme

1) M. v. Laue, Ann. Physik 29 (1937) 229.

2) W. Cochrane, Proc. physic. Soc. 48 (1935) 723, Fig. 6.

3) M. v. Laue, Ann. Physik 29 (1937) 234, Fig. 13.

unterscheidet sich von der ersten durch einen größeren Winkel zwischen einfallendem Strahl und Kristalloberfläche.

In der Fig. 8 sind die beobachteten Beugungsflecke als volle schwarze Punkte eingetragen, deren Größe der Intensität der Flecke entspricht. Die kleinen Kreise sind berechnete, jedoch auf der Aufnahme nicht erscheinende Interferenzpunkte. Die ausgezogenen Geraden treten im Gegensatz zu den gestrichelten Hilfslinien auf der Aufnahme z. T. als sehr kräftige Interferenzstreifen auf.

Alle Interferenzflecke lassen sich Punkten einer einzigen  $(1\bar{1}0)$ -Ebene des reziproken Gitters zuordnen. Von Punkten der nächsten

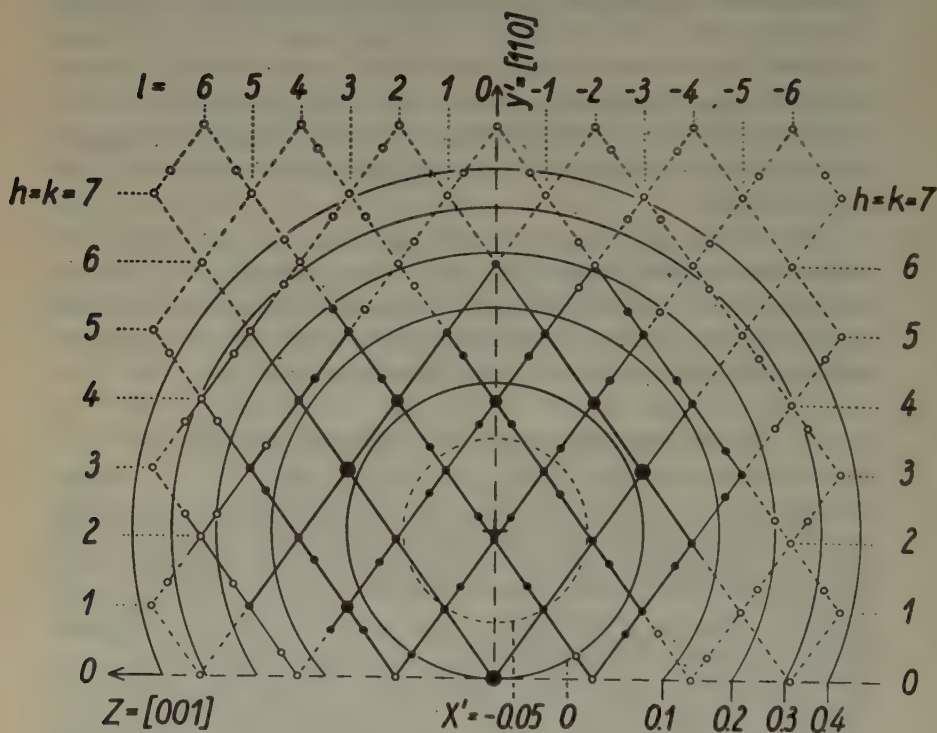


Fig. 8. Schematische Darstellung von Cochranes Nickelaufnahme. Projektions-  
ebene:  $(1\bar{1}0)$ .

● reziproke Gitterpunkte, denen Interferenzflecke der Aufnahme entsprechen.  
○ reziproke Gitterpunkte, denen keine Interferenzflecke entsprechen. Aus-  
gezogene Geraden: kontinuierliche Interferenzstreifen. + Projektion des Mittel-  
punktes der Ausbreitungskugel. Große Kreise: Niveaulinien der Ausbreitungskugel  
in den Höhen  $x'$  über der Abbildungsebene; die stark ausgezogene Niveaulinie liegt  
in der Abbildungsebene, die gestrichelte unter der Abbildungsebene.



( $\bar{1}\bar{1}0$ )-Ebene ist nichts zu sehen. Deshalb kann der Radius  $R$  der Ausbreitungskugel nicht aus der Aufnahme berechnet werden. Aus  $\lambda = 0,061 \text{ \AA}$  und  $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$  folgt  $R = 57,7b$ . Der Kreis durch die kräftigsten Beugungsflecke (000), (333) und ( $\bar{3}\bar{3}\bar{3}$ ) der Fig. 8 liefert als  $y'$ ,  $z$ -Koordinaten des Mittelpunkts der Ausbreitungskugel  $y'_0 = 2,12 \cdot \sqrt{2}b = 3,00b$ ,  $z_0 = 0$ . Die gleichen Koordinaten hat die Projektion auf die Abbildungsebene; sie ist mit + bezeichnet. Die  $Y'$ -Richtung ist Winkelhalbierende zwischen der  $X$ - und der  $Y$ -Richtung und liegt in der Projektionsebene. Der Winkel zwischen Primärstrahl und [ $\bar{1}\bar{1}0$ ]-Richtung der Nickelschicht ist  $\varepsilon = 3^\circ$ .

Auf die gleiche Weise wurde für die zweite Aufnahme  $\varepsilon = 4^\circ 13'$  gefunden.

#### 15. Endflächen der »Wellblech«-Streifen.

Die Beugungsflecke zeigen keine Aufspaltung, die mit wachsendem Abstand von der Projektion des Mittelpunktes der Ausbreitungskugel zunimmt. Daher müssen alle Stacheln parallel sein. Das bedeutet aber, daß alle Wellblechstreifen an ihren Enden von einer einzigen Gitterebene begrenzt sind. Diese Ebene muß der [001]-Kante parallel laufen, weil die (001)-Ebene auch für die aufgewachsene Nickelschicht Symmetrieebene ist. Die Schnittpunkte der Stacheln mit der Ausbreitungskugel müssen sich also auf den großen Diagonalen der Rhomben in der Fig. 8 projizieren. Würden die Stacheln mit der [ $\bar{1}\bar{1}0$ ]-Richtung einen merklichen Winkel bilden, so müßten wegen der Krümmung der Ausbreitungskugel die großen Diagonalen bei verschiedenen Rhomben verschieden lang sein. Das ist jedoch nicht der Fall. Alle großen Diagonalen haben innerhalb der Ablesungsfehler von 0,1 mm die gleiche Länge. Das Längenverhältnis der großen Diagonalen zur kleinen ist in beiden Aufnahmen  $1,43 \pm 1\%$ . Dieser Wert unterscheidet sich vom theoretischen Wert  $\sqrt{2}$  nur um die Fehlergrenze. Die Richtung der Stacheln fällt also mit der [ $\bar{1}\bar{1}0$ ]-Richtung zusammen, d. h. die Wellblechstreifen sind an ihren Enden durch die zu ihrer Längsrichtung senkrechten ( $\bar{1}\bar{1}0$ )- und ( $\bar{1}\bar{1}0$ )-Ebenen begrenzt.

Aus der Fig. 8 kann die maximale Länge der Stacheln bestimmt werden: deutliche Beugungsflecke erscheinen bei Stachellängen bis  $0,14b$ , kaum sichtbare bei  $0,30b$ ; für die zweite Aufnahme sind die entsprechenden Zahlen  $0,17b$  und  $0,28b$ .

#### 16. Zwillingschichten.

Die Aufnahmen enthalten außer den regulären Punkten in den Rhombenecken noch Nebenpunkte auf Dritteln der Rhombenkanten (Fig. 8). Die Nebenpunkte sind durch Zwillingsbildung hervorgerufen,

wie schon Cochrane annahm: man braucht nur die reziproken Gitter des Ausgangsgitters und der Zwillingsgitter nach (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ineinander zu stellen (KP, Fig. 3), um das Bild der Fig. 8 zu erhalten.

Wenn die Wellblechstreifen von zwei nichtparallelen Oktaederflächen begrenzt werden und wenn parallel den Oktaederflächen Zwillinglamellen eingelagert sind, so muß am Grat eines jeden Wellblechstreifens wie bei den Silber- und Nickelschichten Brücks das Ausgangsgitter zwischengeschaltet sein, an das sich gegen die Zwillingsgitter hin schmale Störungszonen anschließen, die periodische Gitterstörungen erzeugen. Die Seiten der Rhomben in den Fig. 8 und ebenso in der zweiten Aufnahme weisen jedoch höchstens je einen Nebenpunkt auf, niemals zwei Nebenpunkte, wie sie als Folge der periodischen Gitterstörung auftreten müßten.

Das Fehlen der Gitterstörungspunkte in Cochranes Aufnahmen ist durch das Aufwachsungsgesetz bedingt. Beim Aufdampfen auf Steinsalz (Brücks Versuche) schlagen sich Schichten nieder, die von vornherein in Zwillingstellung zu einem zunächst noch gar nicht auftretenden dem Steinsalzgitter parallelen Metallgitter stehen. Dieses Gitter bildet sich erst an den Berührungsstellen der Zwillingsgitter in einem späteren Wachstumsstadium, wobei an allen Übergängen sich die periodischen Gitterfehler einstellen. Sowohl Zwillingsgitter als Störungsgebiete machen einen beträchtlichen Teil der gesamten Metallschicht aus und verursachen das starke Auftreten der Drittelpunkte.

Dagegen ist das auf Kupfer niedergeschlagene Nickelgitter dem des Kupfers von Anfang an parallel, weil die Atomabstände von Nickel ( $a_w = 3,52 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ni-Ni} = 2,49 \text{ \AA}$ ) und Kupfer ( $a_w = 3,61 \text{ \AA}$ ,  $d_{Cu-Cu} = 2,55 \text{ \AA}$ ) sich nur wenig voneinander unterscheiden. Ein Grund für die Zwillingbildung kann nur darin gesucht werden, daß beim Wachstum des Wellblechstreifens die Nickelschichten parallel (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) infolge der kleineren Gitterkonstanten allmählich hinter denen des Kupfers zurückbleiben und daß dann durch eine eingelagerte Zwillingsschicht ein Ausgleich geschaffen wird. Die Zwillingsschichten spielen daher räumlich eine untergeordnete Rolle; im Zusammenhang damit kann der Einfluß der Gitterstörungen ganz vernachlässigt werden.

Cochrane hat die gleichen Nickelschichten auch mit einem zu [001] annähernd parallelen Primärstrahl aufgenommen und dabei nur Beugungsflecke erhalten, die von Stacheln senkrecht zu den beiden, die Wellblechstreifen begrenzenden Oktaederebenen herrühren. Von Drittelpunkten tritt kein einziger auf. Es kann aber auch keiner für sich auf-

treten, denn alle reziproken Punkte der Zwillingsgitter liegen auf den erwähnten Stacheln. Nur dort, wo die Ausbreitungskugel einen Stachel in einem Drittel seiner Länge zwischen zwei ganzzahligen reziproken Gitterpunkten schneidet, wird ein Beugungsfleck etwas kräftiger ausgefallen. Das ist sehr deutlich z. B. an den oberen Satelliten der Punkte (060) und (600) zu erkennen<sup>1)</sup>.

Durch die Zwillingssschichten nach (111) und (11 $\bar{1}$ ) wird auch die Form der langgestreckten Nickelhügel erklärt: die Länge der (111)- und (11 $\bar{1}$ )-Flächen steht im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß Zwillinge längs ihrer Verwachsungsebenen gestreckt sind; an den Hügeln bildet sich eine Fläche aus, die als (110)-Fläche dem Ausgangsgitter und beiden Zwillingsgittern gemeinsam ist.

### 17. Unperiodische Gitterstörung.

Eine Eigentümlichkeit der Nickelaufnahmen parallel [110] sind die kontinuierlichen Interferenzstreifen (Fig. 8). M. v. Laue hat sie als unperiodische Gitterstörung gedeutet. Cochrane führt auch die Streifen auf Verzwillingung zurück. Auf Grund einer Parallelprojektion der an der Verwachsungsebene zweier Zwillingsgitter nach (111) entstehenden hexagonalen Schicht<sup>2)</sup> gelangt er zu dem irrtümlichen Schluß, daß die Atome der beiden äußeren Netzebenen dieser Schicht auf die dazwischliegende Verwachsungsebene eine resultierende Kraft ausüben, die die Verwachsungsebene parallel zu sich selbst verschiebt. Daß eine solche Kraft stets gleich Null ist, folgt aus dem Vorhandensein einer dreizähligen Achse senkrecht auf der Verwachsungsebene.

Dagegen bedingt die hexagonale Zwischenschicht eine andere Unregelmäßigkeit. Während im kubischen Gitter der Abstand zweier aufeinanderfolgender (111)-Netzebenen  $d_{111} = \frac{\sqrt{2}}{3} d_{Ni} = 0,8150 d_{Ni}$  ist, worin  $d_{Ni}$  den kleinsten Abstand zwischen zwei Nickelatomen bedeutet, wurde für hexagonales Nickel der entsprechende Abstand  $d_{0001} = 0,8163 d_{Ni}$  gemessen. Obgleich die Abweichung sehr gering ist, kann sie doch Anlaß zu einer Gitterstörung bilden, die unperiodisch sein muß, weil eine Zwillingsebene an jeder Stelle des auf Kupfer niedergeschlagenen Kupfergitters auftreten kann und nicht nur in periodischen Abständen wie bei der Aufwachsung auf Steinsalz.

1) W. Cochrane, Proc. phys. Soc. 48 (1936), 723, Fig. 7; M. v. Laue, Ann. Physik 29 (1937) 231, Fig. 14.

2) Vgl. KP, Kap. 11 und Fig. 1a.

### III. Schlußfolgerungen.

#### 18. Über einige weitere Silberaufnahmen von Brück und von Kirchner und Rüdiger.

Der erste Teil führte zu dem Ergebnis, daß auf dem Steinsalzgitter sich zunächst nur Zwillingsslagen der Metallgitter abscheiden. Es kann also keine Nickel- oder Silberfolie durchweg aus einem einheitlichen, dem Steinsalz parallelen Gitter aufgebaut sein. Die Fig. 10 in Brücks Arbeit scheint das Gegenteil zu beweisen. Sie zeigt keine Drittpunkte, sondern nur am Rand der Aufnahme von den Beugungsflecken in Richtung der Raumdiagonalen ausgehende kurze Strahlen. Bringt man die [001]-Stacheln zum Schnitt mit der Ausbreitungskugel, so stellt sich bei einem Radius von  $68b$  heraus, daß sogar am Rand der Aufnahme die Kugel sich um höchstens  $0,26b$  von der XY-Ebene des reziproken Gitters entfernt. Es wird also von der Ausbreitungskugel überhaupt kein Störungsgitterpunkt berührt; die nächsten haben von ihr noch die Entfernung von  $0,07b$ , die groß genug ist, um die an den Aufnahmerrändern liegenden Drittpunkte nicht in Erscheinung treten zu lassen. Auch von der Folie der Fig. 10 kann man somit nicht behaupten, daß sie ein reines Ausgangsgitter darstellt.

Zwei sehr interessante Silberaufnahmen bilden F. Kirchner und O. Rüdiger<sup>1)</sup> in ihren Figuren 1 und 2 ab. In beiden Fällen wurden auf Steinsalz aufgedampfte Folien streifend parallel einer [110]-Kante bestrahlt; die eine Folie war  $90\text{ m}\mu$  dick, die zweite nur  $15\text{ m}\mu$ . Die dickere Folie lieferte nur ganzzahlige Beugungsflecke, die infolge von mosaikartigem Gitteraufbau stäbchenförmig senkrecht zur Folie verlängert sind. Die Aufnahme an der dünneren Folie gleicht dagegen den analogen Nickelaufnahmen Cochranes (Fig. 8): neben ganzzahligen Flecken treten nur Flecke auf, die von Zwillingsgittern herrühren; Gitterstörungsflecke fehlen. Diese Folie besteht offenbar im wesentlichen aus den zunächst erscheinenden Zwillingsgittern. Die dicke Folie trägt dagegen schon eine so starke Schicht des dem Steinsalz parallelen Ausgangsgitters, daß die Elektronen gar nicht mehr bis zur Störungszone oder den Zwillingsgittern durchdringen. Von größtem Interesse wäre eine Aufnahme an der Rückseite der dicken Folie.

In der Arbeit von F. Kirchner und O. Rüdiger wird bemerkt, daß niemals Gittergeister zwischen der ersten und nullten Ordnung der Oktaederreflexe auftreten, d. h. zwischen (111) und (000). Stellen wir die Frage, wann man diese Störungsflecke erwarten kann, so folgt aus

1) F. Kirchner und O. Rüdiger, Ann. Physik **80** (1937) 609.



dem I. Teil, daß Flecke, die durch periodische Gitterstörung hervorgerufen werden, erst bei einer Neigung der Folien um nahezu  $45^\circ$  auftreten können. Die stärksten nichtganzzahligen Beugungsflecke, die der Koinzidenz von Störungspunkten mit Zwillingspunkten entsprechen, erscheinen nach *KP*, Fig. 3 erst bei noch größeren Neigungswinkeln. Man kann also auch die vermißten Gittergeister finden, wenn man die Folie genügend stark neigt. Dabei ist jedoch eine experimentelle Schwierigkeit zu überwinden, nämlich die sehr starke Allgemeinschwärzung um den Primärfleck, in dessen unmittelbaren Nähe sich die gesuchten, im Verhältnis zum Primärfleck sehr schwachen Geister befinden.

#### 19. Die Aufnahmen Brücks an anderen Metallen.

Die Auswertung von Brücks Silber- und Nickelaufnahmen hat einen tiefen Einblick in den Mechanismus der regelmäßigen Verwachsungen gestattet. Die übrigen von Brück gefundenen Verwachsungsgesetze von Eisen, Chrom, Aluminium und Gold auf Steinsalz sind ebenfalls neu; ihre Deutungen durch Brück jedoch nicht wahrscheinlich. Auch bei ihnen werden sich voraussichtlich komplizierte Aufbauverhältnisse zeigen, die als Ausgangspunkt für eine Erforschung des großen Gebietes der regelmäßigen Verwachsungen und z. T. auch der Zwillingsbildungen dienen können.

#### 20. Eine indirekte Bestätigung der Stacheltheorie.

Mit Hilfe der Stacheltheorie konnte aus Cochranes Aufnahmen an Kobalt und Nickel der Aufbau und insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit der Metallschichten bestimmt werden<sup>1)</sup>.

Aus den Aufnahmen von Brück an Silber und Nickel ließ sich nur feststellen, daß deren Schichten außer einer großen (001)-Fläche keine anderen Begrenzungsflächen aufweisen, von  $\langle 111 \rangle$ -Flächen in geringem Ausmaß bei einer Silberfolie abgesehen. Damit hat die Stacheltheorie hier ihre Pflicht getan. Für die Indizierung der Beugungsflecke ist es in diesem Fall gleichgültig, ob man mit Stacheln oder mit den zu Stäbchen verlängerten Gitterpunkten Kirchners operiert.

F. Kirchner und H. Lassen<sup>2)</sup> haben die Verlängerung der reziproken Gitterpunkte in Richtung der Raumdiagonalen des kubischen flächenzentrierten Gitters darauf zurückgeführt, daß in der kubischen dichtesten Kugelpackung die  $\langle 111 \rangle$ -Netzebenen (die auf den Raum-

1) M. v. Laue, Ann. Physik **29**, a. a. O.

2) F. Kirchner und H. Lassen, Ann. Physik **24** (1935) 115.

diagonalen senkrecht stehen) besonders stark von Atomen besetzt sind. Mit dieser Annahme hätte man die Kobaltaufnahmen Cochranes ebenso gut deuten können wie mit der Stacheltheorie. Erst das Auftreten von Stacheln senkrecht zu anderen Flächen als  $\langle 111 \rangle$  beim flächenzentrierten Gitter konnte die Annahme von Kirchner und Lassen widerlegen. Und das ist durch die Aufnahmen Brücks, in denen  $[111]$ -Stacheln fast ganz fehlen, und durch Cochranes Nickelaufnahmen parallel  $[1\bar{1}0]$ , die im Gegensatz zu den Kobaltaufnahmen  $[1\bar{1}0]$ -Stacheln, aber keine  $[111]$ -Stacheln aufweisen, geschehen. Damit ist bewiesen, daß die Stacheln eine Erscheinung der Schichtoberfläche und keine Folge der Atomverteilung im Gitter sind.

## 21. Zusammenfassung.

Die Schichten, die Brück durch Aufdampfen von Silber und Nickel auf Steinsalz erhalten hat, bestehen nicht aus einem einheitlichen Metallgitter, dessen Symmetrieachsen parallel den Achsen des Steinsalzgitters sind, sondern werden in ihren an das Steinsalz angrenzenden Teilen von aneinanderstoßenden und sich durchkreuzenden Gitterschichten aufgebaut, die sich in Zwillingstellung nach  $\langle 111 \rangle$  gegenüber einem zum Steinsalzgitter parallelen Metallgitter befinden. Dieses Gitter tritt erst an den Berührungsstellen zweier oder mehrerer Zwillinglagen auf, wobei zwischen ihm und den Zwillingsgittern schmale Störungsgebiete bleiben. Die Störungen haben, bezogen auf die Folge der  $\langle 111 \rangle$ -Netzebenen, die Periode des dreifachen Netzebenenabstandes und bedingen im wesentlichen die Satelliten der Beugungsflecke in Brücks Aufnahmen.

Die verschiedenen Aufwachsungsgesetze von Silber und Nickel auf Steinsalz und umgekehrt von Steinsalz auf Silber finden eine einfache Erklärung durch die Atomradienhypothese. Die Regel, daß zwei verwachsene Gitter in gleichen Richtungen ähnliche Atomabstände aufweisen, wird auch durch Brücks Aufdampfungsversuche bestätigt.

Bei den Nickelschichten Cochranes treten ebenfalls Zwillingsgitter nach  $\langle 111 \rangle$  auf. An den Enden der langgestreckten Hügel auf der Oberfläche dieser Schichten konnten  $(1\bar{1}0)$ -Ebenen als Begrenzungsflächen festgestellt werden.

Die Stacheltheorie v. Laues wurde allen Berechnungen zugrunde gelegt. Wie sie es gestattet, die Form der Erhebungen auf den elektrolitisch auf Kupfer niedergeschlagenen Metallschichten anzugeben, so zeigt sie, daß die auf Steinsalz aufgedampften Schichten fast ebene, der

Steinsalzspaltfläche parallele Oberflächen aufweisen. Das Fehlen der von Oktaederflächen herrührenden Satelliten im letzten Fall führt zu einer indirekten Bestätigung der Stacheltheorie.

Den Herren Dr. L. Brück und Dr. W. Cochrane bin ich für die Überlassung von photographischen Abzügen ihrer Aufnahmen und für freundliche mündliche bzw. schriftliche Mitteilungen zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor Dr. M. v. Laue für die Anregung zu der Untersuchung, sowie für wertvolle Hinweise während der Arbeit.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Berlin-Dahlem, im April 1938.

Eingegangen den 5. Mai 1938.

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Über die Kristallisation von Alkalihalogenidkristallen auf Fluorit.

Von L. Krastanow und I. N. Stranski, Sofia.

1. Die Existenz einer vollständigen Oktaederfläche ist beim  $\text{NaCl}$ -Kristall (bei welchen die oberste Netzebene nur eine Art Ionen enthält) unmöglich, denn die Abtrennungsarbeit eines Ions aus einer derartigen Netzebene ergibt sich als  $-\infty^1$ ). Eine solche Fläche, insofern sie gefunden wird, kann demnach nur als unvollständige Fläche<sup>2)</sup> existieren, d. h. als eine Fläche, bei welcher mindestens die oberste Netzebene einen Teil (etwa die Hälfte) ihrer Ionen bereits verloren hat. In der Mineralogie gibt es aber viele Tatsachen, die darauf hinweisen, daß solche, aus gleich geladenen Ionen bestehenden Netzebenen bei Verwachsungen und Anlagerungen eine bedeutende Rolle spielen. Diese Tatsachen haben auch verschiedentlich Anlaß gegeben, die Bündigkeit der Schlußfolgerung hinsichtlich der Möglichkeit vollständiger Flächen von der Art der Oktaederfläche beim  $\text{NaCl}$  anzuzweifeln<sup>3)</sup>.

Wir sind zwar nicht der Meinung, daß die »Simultannetzebenen« bei den Verwachsungen unbedingt mit einer Präexistenz der vollständigen Netzebene beim Wirtgitter verbunden sind. (Es ist ja durchaus nicht erforderlich, daß die Simultannetzebenen stets vollständig sind. In den Fällen, wo sie es tatsächlich sind, können sie aber auch erst während des Aufwachsens des Gastgitters zu vollständigen Netzebenen ausgebaut werden.) Dessenungeachtet kann man aber auch das Resultat bei der 111-Fläche des  $\text{NaCl}$ -Gitters nicht ohne weiteres verallgemeinern. Geht man nämlich von der formalen Definition einer vollständigen Fläche<sup>2)</sup> aus, so können vollständige Flächen, deren oberste Netzebene nur von einer Art Ionen besetzt ist, durchaus existieren.

Im folgenden soll diese Möglichkeit an Hand des  $\text{CaF}_2$ -Gitters näher erläutert werden. Die Folgerungen, die sich insbesondere hinsichtlich der Struktur der Oktaederfläche des  $\text{CaF}_2$ -Gitters ergeben, haben wir dann noch durch eine Reihe von Aufwuchsversuchen mit Alkalihalogenidkristallen bekräftigt<sup>4)</sup>.

2. Der Fluoritkristall bietet ein sehr interessantes Beispiel für die Komplikationen der Wachstumsvorgänge, die wir zu erwarten haben, sobald wir vom einfachen Typ  $AB$  eines Ionenkristalls, zu welchem auch der  $\text{NaCl}$ -Kristall gehört, zu einem komplizierter gebauten Kristall übergehen.

1) I. N. Stranski, Z. physik. (A) Chem. **136** (1928) 266.

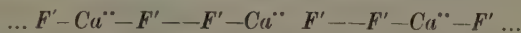
2) I. N. Stranski, Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 127.

3) K. Spangenberg u. A. Neuhaus, Chemie der Erde **5** (1930) 514; vgl. auch H. Seifert, Fortschr. Min., Kristallogr. u. Petrogr. **19** (1935) 103—192; **20** (1936) 324—455; **22** (1937) 185—488.

4) Gelegentliche Unterredungen, die der eine von uns kürzlich mit den Herren Professoren M. Volmer und H. Seifert über das Verhalten einer  $\text{CaF}_2$ -Oktaeder-oberfläche hatte, ergaben ebenfalls die Wichtigkeit einer derartigen Untersuchung.



Über die Eigenarten der Wachstumsverhältnisse an diesem Kristall soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. Hier möchten wir nur die bekannte Tatsache erwähnen, daß die Oktaederfläche, welche die geringste spezifische Oberflächenenergie hat, verhältnismäßig selten als Kristallbegrenzung erscheint. Die geringe spezifische Oberflächenenergie der Oktaederfläche, die mit der ausgezeichneten Spaltbarkeit längs dieser Fläche zusammenhängt, ist bereits in Beziehung gesetzt worden zu der eigenartigen Folge der Netzebenen, die parallel zu dieser Fläche liegen und die stets aus je einer Ionenart bestehen<sup>1)</sup>. Man erhält nämlich als Reihenfolge:



Dies kann man besonders klar auch aus der Aufnahme des  $CaF_2$ -Gitters, die in Fig. 1 wiedergegeben ist, ersehen.

Spalten wir nun einen Fluoritkristall längs einer Oktaederfläche, so erhalten wir zwei Kristallstücke, bei denen die obersten Netzebenen der neu-entstandenen Oktaederflächen nur aus  $F$ -Anionen bestehen und sich energetisch durchaus stabil verhalten.

Eine derartige Netzebene ist aber formal vollständig, denn bringen wir eine Ebene unmittelbar oberhalb der Anionenmittelpunkte derselben an, so existieren unterhalb dieser keine unbesetzten Gitterstellen. Betrachten wir in gleicher Weise die Spaltung eines  $NaCl$ -Kristalls längs der Oktaederfläche, so ist auch aus der Analogie zur  $CaF_2$ -Spaltung zu erkennen, daß die Spaltung beim  $NaCl$  nicht derart geschehen kann, daß zwei vollständige Oktaederflächen entstehen, sondern daß die

Spaltung durch eine einzige Netzebene gehen muß, indem die gleichgeladenen Ionen dieser Oktaedernetzebene zwischen den zwei Kristallstücken gleichmäßig aufgeteilt werden. (Die  $Ca$ -Ionen bilden für sich im Fluoritgitter ein flächenzentriertes Gitter, und ihre Lage entspricht somit ganz der Lage der  $Na$ -Ionen im  $NaCl$ -Gitter. Die  $F$ -Ionen sind hingegen doppelt so häufig, und man kann somit die zwei  $F$ -Netzebenen, die zwischen je zwei nächsten  $Ca$ -Oktaedernetzebenen liegen, als Unterteilungen einer einzigen Netzebene betrachten, wodurch die beim  $NaCl$ -Gitter stattfindende Oktaederspaltung hier als schon im Gitter selbst vorbereitet aufgefaßt werden kann. Dadurch ergibt sich die vollständige Oktaederfläche des  $CaF_2$  als physikalisch gleichwertig mit der Oktaederfläche des  $NaCl$ , die durch Entfernung der Hälfte der obersten Ionen in eine unvollständige Fläche übergegangen ist.)

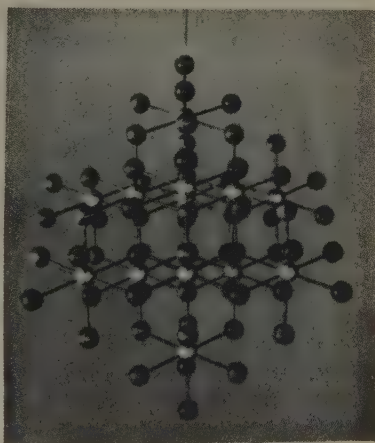


Fig. 1.

1) Vgl. z. B. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 99, Berlin 1923.

Diese Oberflächenstruktur der Oktaederfläche des  $\text{CaF}_2$  müßte auch aus ihrem Verhalten gegenüber Ausscheidungen fremder Kristalle<sup>1)</sup> deutlich erkennbar sein, wobei die zweidimensionale Analogie im Sinne von Spangenberg<sup>2)</sup> maßgebend sein sollte. Die Verhältnisse an dieser Oberfläche erkennt man am besten an Hand der Fig. 2, in welcher die  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{F}^-$ -Netzebenen der Reihe nach, sowie die wahrscheinliche Folge der sich anlagernden  $\text{Na}$ - und  $\text{Cl}$ -Ionen (als Beispiel eines Alkalihalogenids) angegeben sind.

Aus dieser Figur ersieht man auch, daß ein Kristall vom  $\text{NaCl}$ -Typus sich tatsächlich mit seiner Oktaederfläche anlagern muß. Die sich anlagern-

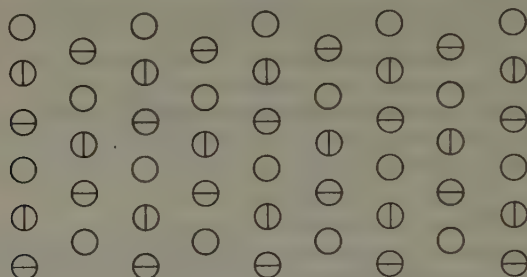


Fig. 2. Reihenfolge der  $111\text{-CaF}_2$ -Kristallnetzebenen (in Richtung vom Kristallinnern zur Oberfläche) unmittelbar unterhalb der Kristallfläche, sowie Reihenfolge der  $111$ -Netzebenen des sich abscheidenden  $\text{NaCl}$ -Kristalls:

- $\text{Ca}$ -Ionen einer beliebigen  $111$ -Netzebene im  $\text{CaF}_2$ -Kristallinnern.
- ⊖  $\text{F}$ -Ionen (1. nachfolgende Netzebene). ○  $\text{F}$ -Ionen (2. nachfolgende Netzebene).
- ⊕  $\text{Ca}$ -Ionen (3. nachfolgende Netzebene). ⊙  $\text{F}$ -Ionen (4. nachfolgende Netzebene und zugleich äußerste  $\text{CaF}_2$ -Kristallnetzebene). ○  $\text{Na}$ -Ionen (1. abgeschiedene  $\text{NaCl}$ -Kristallnetzebene). ⊖  $\text{Cl}$ -Ionen (2. abgeschiedene  $\text{NaCl}$ -Kristallnetzebene).
- ⊙  $\text{Na}$ -Ionen (3. abgeschiedene  $\text{NaCl}$ -Kristallnetzebene).

den Kristalle werden nach der Lösung hin von Würfflächen begrenzt sein, so daß sie an ihren dreieckigen Konturen leicht zu beobachten und als solche erkennbar sein werden.

Die Ergebnisse solcher systematisch durchgeführten Versuche seien hier kurz wiedergegeben.

3. Die Versuche wurden mit fast allen Alkalihalogenidsalzen ausgeführt, die im  $\text{NaCl}$ -Typ kristallisieren. Sie wurden in herkömmlicher Weise<sup>3)</sup> mit gesättigten heißen Lösungen dieser Salze, die noch mehrfach durch Schottische Filter gereinigt worden waren, ausgeführt, indem sie auf einen Objektträger gebracht und mit einem Deckgläschen bedeckt wurden. Die Übersättigung wird so nur durch die seitliche Verdampfung verursacht. Insbesondere die

1) Eine Theorie der Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander besteht z. B. nur für den Sonderfall, daß Gast- und Wirtkristall bis auf die Ionenladungen vollkommen übereinstimmen. Vgl. hierüber I. N. Stranski u. L. Krastanow, Sitzber. Akad. Wiss. Wien (IIc) **146** (1938) 797 bzw. Mh. Chemie **71** (1938) 351.

2) K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chemie der Erde **5** (1930) 427.

3) Vgl. z. B. M. Volmer und A. Weber, Z. physik. Chem. **119** (1926) 296.

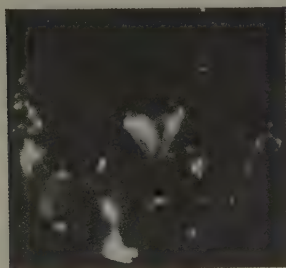
Versuche mit den *Li*-Salzen mußten bei höherer Temperatur (beim *LiCl* bei etwa 80° und beim *LiBr* bei etwa 120° C) ausgeführt werden. Die als Unterlage dienende Oktaederfläche des Fluorits muß bei einem jeden Versuch frisch hergestellt werden.

Die Gitterkonstanten dieser Salze sind in Tab. I zusammen mit der Gitterkonstante des  $\text{CaF}_2$  angegeben. (Maßgebend für die Ausscheidung sollte die Länge  $\delta/\sqrt{2}$ , d. i. die Seitenlänge eines elementaren Ionendreiecks an der Oktaederfläche, sein.)

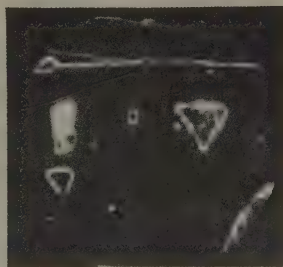
Tabelle I.

Kristall	$\delta$	Orientierung	Kristall	$\delta$	Orientierung
$\text{CaF}_2$	5,47	—	<i>NaBr</i>	5,93	gute
<i>LiCl</i>	5,17	schwache	<i>KCl</i>	6,26	gute
<i>LiBr</i>	5,48	gute	<i>KBr</i>	6,59	schwache
<i>NaCl</i>	5,62	sehr gute	<i>KJ</i>	7,11	keine

Die Versuche ergaben, daß alle diese Kristalle sich ausnahmslos mit einer Oktaederfläche über der gleichnamigen Fläche des Fluorits ausscheiden. Die als Dreieckpyramiden erscheinenden Kristalle (meist sind die Pyramiden nicht ganz ausgebildet) sind aber nur beim *NaCl* gegeneinander und gegen die



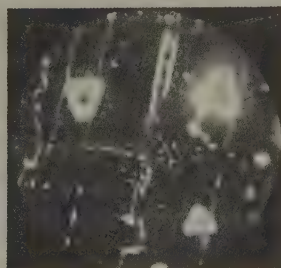
3a



3b



3c



3d

Fig. 3. Ausscheidung von Alkalihalogeniden über der 111-Fläche des  $\text{CaF}_2$ -Kristalls: a von *NaCl*; b von *NaBr*; c von *KCl*; d von *KJ*.

Unterlage ausgesprochen orientiert. Bei allen anderen Salzen ist die Orientierung geringer, beim *KJ* insbesondere fehlt sie vollkommen.

In Fig. 3 sind als Beispiel einige Aufnahmen mit *NaCl* (a), *NaBr* (b), *KCl* (c) und *KJ* (d) wiedergegeben.

Bemerkenswert ist es, daß die Orientierung gerade beim *LiBr*, dessen Konstante derjenigen des *CaF<sub>2</sub>* am nächsten liegt, durchaus nicht so gut ist wie beim weiter entfernten *NaCl*. Dieses merkwürdige Resultat hängt wahrscheinlich mit den Gitterdeformationen an der Kristalloberfläche zusammen. Bekanntlich<sup>1)</sup> findet an der Oberfläche von Ionenkristallen eine mit Reißbildungen verbundene Zusammenziehung statt. Diese Zusammenziehung erfolgt wahrscheinlich in einem verschiedenen Grade an den sich berührenden Kristalloberflächen, und man kann deshalb nicht erwarten, daß die beste Übereinstimmung der Gitterkonstanten, die sich ja auf das Kristallinnere beziehen, mit der besten Koinzidenz der sich berührenden Oberflächen zusammenfällt. Es ist auch bemerkenswert, daß alle diese Alkalihalogenidkristalle sich in gleicher Weise als Dreieckpyramiden ausscheiden, ganz unabhängig von dem jeweiligen Orientierungsgrad. Letzteres Ergebnis weist darauf hin, daß das elektrische Feld der obersten *F*-Ionen überwiegt, was seinerseits als ein Beweis für die Vollständigkeit der 111-Fläche beim *CaF<sub>2</sub>*-Kristall aufzufassen ist.

Es sei hier noch erwähnt, daß Kristalle, die einen ähnlichen Aufbau wie *NaCl* besitzen (so z. B. *NaNO<sub>3</sub>* usw.), sich in ganz ähnlicher Form über der *CaF<sub>2</sub>*-Oktaederfläche ausscheiden. Näheres darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

1) I. N. Stranski, Z. physik. Chem. **136** (1938) 266; J. Lennard-Jones and B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. London (A) **121** (1928) 247.

Sofia, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Eingegangen den 19. April 1938.

## A Simplified Derivation of the Laue Particle Size Equation.

By B. E. Warren,

Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Massachusetts USA.

### Abstract.

A simplified derivation of the Laue particle size equation is given. The result is compared with the equations of Scherrer and Bragg.

### Introduction.

M. v. Laue<sup>1)</sup> has derived an equation giving the breadth of powder pattern lines in terms of the crystal dimensions. Since this equation is much used for the X-ray determination of particle size it was thought that the following simplified derivation of the Laue equation would be of interest. The initial assumptions and the final results are essentially the same as in the Laue derivation. The considerable simplification is largely due to assuming monochromatic radiation at the start rather than at the end of the derivation.

1) M. v. Laue, Z. Kristallogr. **64** (1926) 115.



## Derivation of Equation.

Consider a general triclinic crystal with axes  $a_1 a_2 a_3$ . The crystals comprising the powder sample are assumed to be parallelepipeds with edges parallel to the edges of the unit cell, and of lengths  $N_1 a_1$ ,  $N_2 a_2$ , and  $N_3 a_3$ . The direction of the primary beam is sharply defined, and given by the unit vector  $S'_0$ . We consider the intensity of diffracted radiation in a direction given by the unit vector  $S'$ . For any single crystal the intensity of scattered radiation, expressed in arbitrary units, is given by the relation<sup>1)</sup>.

$$I = \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s' - s'_0) N_1 a_1}{\sin^2(\pi/\lambda)(s' - s'_0) a_1} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s' - s'_0) N_2 a_2}{\sin^2(\pi/\lambda)(s' - s'_0) a_2} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s' - s'_0) N_3 a_3}{\sin^2(\pi/\lambda)(s' - s'_0) a_3}. \quad (1)$$

The directions  $s$  and  $s_0$  are directions which exactly satisfy the Bragg law for diffraction from a set of planes  $hkl$ . Therefore  $s$  is the direction to the midpoint of a diffraction line. We are interested in knowing the intensity at a given distance from the midpoint of the diffraction line. Represent this neighboring direction by the unit vector  $s' = s + \Delta$ , as shown on Fig. 1.

In a powder sample there are a large number of crystals with a continuous variety of orientations. It is the same thing to consider only the one crystal in Fig. 1 and allow this one crystal to take all possible orientations. Instead of rotating the crystal with respect to the vector  $(s' - s_0)$ , it is simpler to consider the crystal fixed, and rotate the vector  $(s' - s_0)$  with respect to the crystal. Since the intensity falls rapidly to zero as the crystal rocks out of the Bragg law position, it is enough to consider small departures. Let  $x$  and  $y$  be two vectors perpendicular to the normal to the plane  $hkl$ .

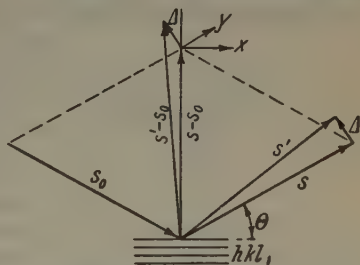


Fig. 1. Relation of diffraction vectors to the plane  $hkl$ .

$$(s' - s_0)' = (s - s_0) + \Delta s \quad (2)$$

where

$$\Delta s = \Delta + x + y.$$

From the relations<sup>2)</sup>

$$s - s_0 = (hb_1 + kb_2 + lb_3)$$

$$(a_i \cdot b_j) = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (3)$$

where  $b_1 b_2 b_3$  are the reciprocal vectors, it follows that

$$\sin(\pi/\lambda)(s' - s_0)' N_1 a_1 = \sin(\pi/\lambda) \Delta s N_1 a_1$$

Equation (1) becomes

$$I = \frac{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s N_1 a_1}{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s a_1} \frac{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s N_2 a_2}{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s a_2} \frac{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s N_3 a_3}{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s a_3}. \quad (4)$$

We now approximate the sine fractions by an exponential function which has the same maximum value and the same area.

1) P. P. Ewald, Handbuch der Physik XXIV, 2. Auflage, p. 285.

2) P. P. Ewald, l. c. p. 278.

$$\frac{\sin^2 MX}{\sin^2 X} \rightarrow M^2 e^{-(M^2/\pi) X^2}. \quad (5)$$

Equation (4) becomes

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3^2 e^{-(\pi/\lambda^2) \{(\Delta s \cdot N_1 a_1)^2 + (\Delta s \cdot N_2 a_2)^2 + (\Delta s \cdot N_3 a_3)^2\}}. \quad (6)$$

Express  $\Delta s$  in terms of three variables  $p_1 p_2 p_3$ .

$$\Delta s = \frac{p_1}{N_1} b_1 + \frac{p_2}{N_2} b_2 + \frac{p_3}{N_3} b_3. \quad (7)$$

From equations (3) and (7)  $(\Delta s \cdot N_i a_i) = p_i$  and equation (6) becomes

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3^2 e^{-(\pi/\lambda^2)(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)}. \quad (8)$$

Considering  $p_1 p_2 p_3$  as three orthogonal variables, any value of  $\Delta s$  is specified by a point in the  $p_i$  space and the intensity depends only on the square of the distance in the  $p_i$  space. If we allow  $x$  and  $y$  to take all values this will correspond to rocking the crystal. During this variation, however,

$\Delta$  must be held constant, as we are considering the average intensity at a definite distance from the midpoint of the diffraction line. The condition which must be satisfied is illustrated in Fig. 2. For  $x$  and  $y$  to vary, but  $\Delta$  remain constant, the vertical component of  $\Delta s$  must remain constant and equal to  $\Delta \cos \theta$ . Introduce a unit vector  $G$  perpendicular to the plane  $hkl$ .

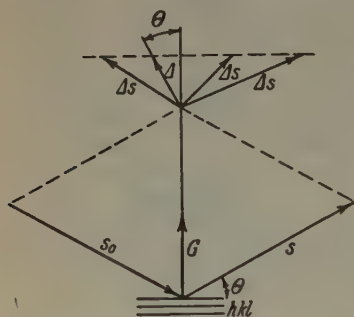


Fig. 2. Variation of  $\Delta s$  as  $(s' - s_0)$  rocks with respect to the crystal.

$$(\Delta s \cdot G) = \text{const} = \Delta \cos \theta. \quad (9)$$

In finding the average intensity as the crystal rocks,  $p_1 p_2 p_3$  can vary only in such a way that  $(\Delta s \cdot G) = \text{const}$ . It is convenient to rotate to a new set of orthogonal axes  $v_1 v_2 v_3$  such that one of the new variables, say  $v_3$ , is constant if  $(\Delta s \cdot G)$  is constant. The distance out to the point  $v_1 v_2 v_3$  will be the same as before

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$$

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3^2 e^{-(\pi/\lambda^2)(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)}. \quad (10)$$

To hold  $(\Delta s \cdot G)$  constant by keeping the variable  $v_3$  constant, we set

$$v_3 = L(\Delta s \cdot G) = L \sum p_i (b_i \cdot G/N_i). \quad (11)$$

Since the  $v_i$  axes and  $p_i$  axes are both orthogonal, one set is simply rotated through a certain angle from the other.

$$v_3 = p_1 \cos \alpha_1 + p_2 \cos \alpha_2 + p_3 \cos \alpha_3 \quad (12)$$

where  $\alpha_i$  is the angle between the direction  $v_3$  and the  $p_i$  axis. Comparing equations (11) and (12)

$$\cos \alpha_i = L (b_i \cdot G/N_i).$$

Since the  $v_i$  and  $p_i$  axes are each orthogonal

$$\sum \cos^2 \alpha_i = 1$$

$$1/L = \sqrt{\sum (b_i \cdot G/N_i)^2}. \quad (13)$$

From (9) and (11)  $v_3$  has the constant value  $v_3 = L\Delta \cos \theta$

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3^2 e^{-(\pi/\lambda^2) L^3 \Delta^2 \cos^2 \theta} e^{-(\pi/\lambda^2) (v_1^2 + v_2^2)}. \quad (14)$$

We are now interested in the average value of the intensity as  $v_1$  and  $v_2$  are allowed to take all possible values

$$\bar{I} = K_1 e^{-(\pi/\lambda^2) L^3 \Delta^2 \cos^2 \theta} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\pi/\lambda^2) (v_1^2 + v_2^2)} dv_1 dv_2. \quad (15)$$

The integral leads to a constant, independent of  $\Delta$ , and therefore of no interest.

$$\bar{I} = K_2 e^{-(\pi/\lambda^2) L^3 \Delta^2 \cos^2 \theta}.$$

When  $\Delta$  is zero,  $I = I_m$ , the intensity at the midpoint of the diffraction line.

$$\bar{I} = I_m e^{-(\pi/\lambda^2) L^3 \Delta^2 \cos^2 \theta}. \quad (16)$$

At half maximum intensity  $I = \frac{1}{2} I_m$  and  $\Delta = \frac{1}{2} B$ , where  $B$  is the full width at half intensity. From Fig. 1  $\Delta$  is the angle between  $s$  and  $s'$  expressed in radians, and therefore  $B$  is also in radians.

$$\begin{aligned} \ln 2 &= (\pi/\lambda^2) L^2 (B/2)^2 \cos^2 \theta \\ B &= 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi} \frac{\lambda}{L \cos \theta}} = \frac{0.94 \lambda}{L \cos \theta}. \end{aligned} \quad (17)$$

### Discussion.

Equation (17) has exactly the same form as the Scherrer<sup>1)</sup> particle size equation which was derived for cubic crystals. In place of  $Na$  the length of the cube edge in the Scherrer equation, we have  $L$  which is an effective crystal dimension. That  $L$  is simply an effective dimension of the crystal in a direction perpendicular to the plane  $hkl$  is readily seen from equation (13)

$$\begin{aligned} \frac{1}{L^2} &= \sum \left( \frac{b_i \cdot G}{N_i} \right)^2 = \sum \left( \frac{|b_i| (1) \cos \varphi_i}{N_i} \right)^2 \\ (a_i \cdot b_i) &= 1 = |a_i| |b_i| \cos \beta_i \\ \frac{1}{L^2} &= \sum \left( \frac{\cos \varphi_i}{N_i a_i \cos \beta_i} \right)^2. \end{aligned}$$

$L_i = N_i a_i \cos \beta_i$  is the thickness of the parallelopiped in the direction  $b_i$ . The angle  $\varphi_i$  is the angle between the parallelopiped thickness  $L_i$  and the  $hkl$  normal  $G$ . Hence the quantity  $L$  can be interpreted as an inverse square average of the three thicknesses of the parallelopiped weighted with respect to their angle with the  $hkl$  normal.

$$1/L^2 = \sum \cos^2 \varphi_i / L_i^2.$$

Our derivation of equation (17) has assumed that the crystals are parallelopipeds. In general this will not be the case, and it would be meaningless to determine a series of  $L_{hkl}$  values from (17) and then try to determine fictitious parallelopiped dimensions from (13) or (18). In general it would be more to the point to use equation (17) to determine a series of crystal dimensions  $L_{hkl}$ . Each of these would be an effective dimension of the crystal in a direction perpendicular to the planes  $hkl$ .

1) P. Scherrer, Gött. Nachr. 98 (1928); R. Zsigmondy, Kolloidchemie 3. Auflage, 394 S.

It is perhaps of interest to notice that if we use equation (5) to transform the exponential function in equation (16) back to a sine function such as we started out with, (16) becomes

$$I = I_m \frac{\sin^2 \left( \frac{\pi}{\lambda} L \cos \theta \Delta \right)}{\left( \frac{\pi}{\lambda} L \cos \theta \Delta \right)^2} \quad \text{for} \quad \left( \frac{\sin X}{X} \right)^2 = \frac{1}{2}, \quad X = 1.39$$

$$B = \frac{2 \times 1.39}{\pi} \frac{\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0.89 \lambda}{L \cos \theta}. \quad (19)$$

Equation (19) is Bragg's<sup>1)</sup> particle size equation,  $L$  has the same significance as in Bragg's derivation, namely the effective dimension of the crystal in a direction perpendicular to the plane  $hkl$ . The difference between the numerical constants 0.94 and 0.89 is due to approximations in the derivation, and for all practical purposes is of no importance.

1) W. L. Bragg, "The Crystalline State" 1 p. 489.

Received 12 April 1938.

## Bücherbesprechung.

A. Scheibe, **Piezoelektrizität des Quarzes**. Wissenschaftl. Forschungsber. Naturwissenschaftl. Reihe Nr. 45. XII, 233 S. mit 175 Textabb. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1938. Preis RM 20.—, in Leinen geb. RM 24.—.

In vier Hauptabschnitten werden die Erscheinung der Piezoelektrizität im allgemeinen und am Quarz im besonderen, die Verwendung des Quarzkristalls als Resonator, der quarzgesteuerte Röhrensender und eine Reihe weiterer Anwendungen piezoelektrischer Quarzkörper besprochen. Die Darstellung des mannigfachen Gebietes erfolgt unter steter Bezugnahme auf die Originalarbeiten und wird durch zahlreiche instruktive Abbildungen unterstützt. Mit großer Sorgfalt wurde das weit zerstreute Material über die Verwertung der Piezoelektrizität des Quarzes in der Technik und Physik zusammengetragen und mit Geschick zu einer monographischen Darstellung zusammengefaßt. Ausführliche Register und ein ebensolches Literaturverzeichnis erhöhen die Brauchbarkeit des »Forschungsberichtes« speziell in den Händen des Mineralogen, welcher sich rasch über die eine oder andere technische Nutzenanwendung orientieren will. Wiewohl die Entdeckung der Piezoelektrizität des Quarzes bald vierzig Jahre zurückliegt, stammen die technischen Anwendungen derselben praktisch alle aus neuerer Zeit, nachdem sie jahrelang nur wenigen bekannt gewesen war und niemand von ihr praktischen Nutzen erwartet hatte. In diesem Sinne ist das Buch zugleich ein lebendiger Hinweis, wie Technik und Wirtschaft der reinen Forschung nicht entbehren können, so sehr sie auch oftmals nur die zweckgebundene Forschung anerkennen wollen!

Brandenberger.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. P. Niggli, Zürich, Sonneggstraße 5.  
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 1.  
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.  
Druck der August Pries GmbH in Leipzig. I. v. W. g.



## Vizinalen und Somatoide.

Von Kurt Huber in Bern.

Zwei Fragen stehen zur Zeit beim Problem der Vizinalerscheinungen im Vordergrund des Interesses: die ihrer Klassifizierung und die ihrer Entstehung. Zweck der vorliegenden Mitteilung ist es, gestützt auf Erkenntnisse in einem verwandten Gebiete von Erscheinungen, nämlich dem der somatoiden Bildungsformen, zur Beantwortung beider einen Beitrag zu geben. Dazu ist notwendig, das Wichtigste über das Vizinalproblem in Erinnerung zu rufen; diese Darstellung darf aber sehr knapp gefaßt sein, da unlängst Kleber<sup>1)</sup> die Verhältnisse eingehend geschildert hat.

### I.

1. Die Vizinalerscheinungen, die an sehr vielen, natürlich entstandenen Kristallen zu beobachten sind, können nach einem zusammenfassenden Aufsätze von Spangenberg<sup>2)</sup> analogen Bildungen, die sich auf normale Kristallflächen zurückführen lassen, folgendermaßen gegenübergestellt werden:

Grundflächen

Kombinationsstreifung \*\*

Wachstumshügel\*\*\*

Vizinalflächen\*

Gerundete Flächen

Vizinale Zonenstreifung\*\*

Subindividuen\*\*\*\*

(\* Websky, \*\* Chudoba, Kalb, \*\*\* V. Goldschmidt, \*\*\*\* Sadebeck; näheres siehe bei Spangenberg, l. c.).

Die in dieser Einteilung vorgenommene Unterscheidung zwischen Vizinalflächen und Subindividuen mag für den praktischen Gebrauch, beispielsweise zur Beschreibung von Mineralien, sehr geeignet sein. Dagegen erscheint es, wenn man von Einzelfällen aufs Ganze schließen darf, nicht gerechtfertigt, prinzipiell zwischen einfachen, flachen Pyramiden, die, aus drei bis vier Vizinalflächen bestehend, eine Grundfläche vertreten, und ähnlich gebauten Subindividuen, die in einer Mehrzahl auf der Grundfläche aufsitzen, mit andern Worten zwischen einem mono- und einem polyzentrischen Fall zu unterscheiden, was auch Kleber (l. c.) und andere betonen<sup>3)</sup>. Dies geht schon aus einfachen Versuchen mit Alaun, der zum Paradigma der experimentellen Vizinalenforschung geworden ist, hervor: Kleinere Kristalle zeigen oft an Stelle der Oktaeder-

1) W. Kleber, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **21** (1937) 169.

2) K. Spangenberg, Handwörterb. Naturwiss. Bd. 10 (1935), S. 362.

3) Vgl. H. Himmel und W. Kleber, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1937**, 353.

fläche eine einzige Vizinalpyramide<sup>1)</sup>, während bei größeren meistens eine ganze Anzahl vorhanden ist<sup>2)</sup>.

2. Für die weitere Klassifizierung geht Parker<sup>3)</sup> von der Tatsache aus, daß viele Vizinalpyramiden gestuft sind. Er nimmt einen Aufbau aus zur Grundfläche parallelen Schichten an und sieht einen Beweis hierfür darin, daß ab und zu eine ebene, zur Grundfläche parallele Fläche, die sog. Tabulette (V. Goldschmidt) die Pyramide oben abstumpft. Die Einteilung nun stützt sich auf den Verlauf der Schichtlinien, welche die aufbauenden Schichten seitlich begrenzen. Diese sind

1. in ihrem ganzen Verlaufe stetig gekrümmt oder
2. stückweise stetig gekrümmt oder
3. stückweise stetig gekrümmt und stückweise gerade und endlich
4. alle gerade.

Für scheinbar vollkommene Vizinalflächen nimmt Parker einen submikroskopischen Stufenbau an. Da ferner in einzelnen Fällen die gekrümmten Schichtlinien schon bei der Betrachtung mit bloßem Auge in weder gerade noch gleichmäßig gekrümmte Stücke zerfallen, folgert er, daß auch die anscheinend stetig gekrümmten Schichtlinien im Mikroskopischen oder Ultramikroskopischen sich auflösen lassen.

3. Eine ähnliche Einteilung gibt Kalb<sup>4)</sup>. Er unterscheidet:

Idealfall:	Vizinalpyramiden mit ebenen Seitenflächen		
Zwischenstufe:	◄	◄ gekrümmten	◄
Ausgearteter Fall:	◄	◄ gekrümmter Mantelfläche.	

Im Gegensatz zu Parker will Kalb unter den Vizinalflächen nicht nur Scheinflächen, sondern reale Wachstumsflächen verstanden wissen, für die allerdings das Gesetz der rationalen Indizes nicht gilt, und die auch die Kristallsymmetrie nicht in allen Fällen ohne weiteres erkennen lassen. Dort, wo der Schichtstufenbau unzweifelhaft ist, schließt Kalb auf eine oszillatorische Kombination von Vizinalflächen verschiedener Steilheit.

Für das Vorhandensein realer Flächen spricht der oft ausgezeichnete Glanz der Vizinalen (vgl. z. B. die Reflektogramme bei Schubnikow l. c.). Es erscheint auch unwahrscheinlich, daß lediglich die Aneinander-

1) A. Schubnikow u. B. Brunowsky, Z. Kristallogr. 77 (1931) 337; A. Schubnikow, Z. Kristallogr. 88 (1934) 336.

2) Friedr. Klocke, Z. Kristallogr. 2 (1878) 572. Ich habe selbst mehrfach Alaune gezüchtet, um mit den beschriebenen Verhältnissen genau vertraut zu werden.

3) R. L. Parker, Z. Kristallogr. 82 (1932) 239.

4) G. Kalb, Z. Kristallogr. 86 (1933) 1.

reihung von Unstetigkeiten zu so vollkommenen Rundungen führt, wie sie an Subindividuen, aber auch an Kristallen als Ganzes beobachtet werden.

4. Man wird zugeben müssen, daß diese systematischen Versuche nicht befriedigen. Die Einteilung in die genannten Klassen wird sich fast stets durchführen lassen, bleibt aber im Grunde ohne tieferen Sinn. Denn Kristalle haben nicht nur oftmals auf verschiedenen Flächen ein und desselben Individuums Subindividuen verschiedenen Typus, sondern es können auf ein und derselben kristallographischen Fläche bei verschiedenen Individuen verschiedene Typen im Sinne Parkers oder Kalbs auftreten. Eine rationelle Systematik darf aber nicht allein auf das bloß Zufällige abstellen, sondern hat von einer genetischen Betrachtungsweise auszugehen.

## II.

1. Hinsichtlich der Entstehungsbedingungen der Vizinalen stehen sich mehrere Auffassungen gegenüber.

Die eine formuliert Kalb<sup>1)</sup> in einer Anmerkung folgendermaßen: Den Vizinalflächen kommt für das Kristallwachstum eine prinzipielle Bedeutung zu. Sie sind der Ausdruck der Anpassungsfähigkeit des wachsenden Kristalls an veränderte Konzentrationsverhältnisse des umgebenden Mediums insofern, als sie mit zunehmender Übersättigung der Mutterlauge immer mehr von der Grundfläche abweichen<sup>2)</sup>.

Zur Erklärung geht Kalb davon aus, daß in einer einfach indizierten Kristallfläche die Massendichte viel größer ist als im umgebenden Medium. Dieser Sprung kann überbrückt werden durch die Annahme sehr benachbarter, mit Masse nur sehr dünn besetzter Flächen, eben der Vizinalflächen, deren Massenbesetzung aber mit steigender Neigung gegen die Grundfläche zunimmt.

Diese Begründung ist nicht ohne Entgegnung geblieben. Namentlich wurde der Einwand erhoben, daß die Massenbesetzung einer Kristallfläche nicht stetig mit ihrer Neigung wächst<sup>3)</sup>.

2. Eine andere Betrachtungsweise sieht in den Vizinalen, zumal wenn sie abgeschlossene Hügel auf den Flächen eines Kristalls erzeugen, Bildungen, die das Ende der Wachstumsgeschichte eines Kristalls kennzeichnen. So schreibt z. B. Parker (l. c.): »In den letzten Stadien des

1) G. Kalb, Z. Kristallogr. 89 (1934) 400.

2) Diese Abhängigkeit von der Konzentration hob schon H. A. Miers (Z. Kristallogr. 89 (1904) 220) hervor. Neuerdings konnte sie experimentell an Alaunen durch W. Butzlaff (Z. Kristallogr. Referatenteil III (1934) R. 327 bestätigt werden.

3) W. Kleber, l. c.

Kristallwachstums sind es besonders die morphologischen Hauptflächenlagen, parallel denen eine Stoffanlagerung noch stattfindet.« Immerhin ist mit dieser letzten Stoffanlagerung noch nicht notwendig die »Akzesorien«-bildung verknüpft, sondern es muß noch mit einem spezifischen Oberflächenphänomen gerechnet werden, wobei im Anschluß an frühere Autoren Oberflächenströme und Wirbelbildung in Betracht gezogen werden.

Spangenberg (l. c.) nimmt ebenfalls, wenigstens für einen Teil der Vizinalerscheinungen, an, daß sie den Abschluß des Wachstums charakterisieren; dagegen vermöchten sie über die Kristalloberfläche während des Wachstums nichts auszusagen. Eine ähnliche Ansicht äußert Kleber (l. c.; vgl. unter 3).

Diese Auffassung stimmt sicher nicht durchgehends. Ihre Überprüfung am Alaun, der nochmals als Schulbeispiel dienen muß, zeigt, daß analoge Vizinalpyramiden bei Kriställchen von nur wenigen Millimetern Durchmesser und bei solchen, die schon mehrere Zentimeter erreicht haben, vorkommen. Man kann das Wachstum zu einem beliebigen Zeitpunkt unterbrechen und wird, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, stets Vizinalpyramiden finden, sofern die Kristalle eine gewisse Mindestgröße überschritten haben<sup>1)</sup>.

3. Endlich werden für die Vizinalerscheinungen Störungen der einfach indizierten Grundflächen verantwortlich gemacht.

Verwachsungsnähte von Kristallaggregaten und einspringende Winkel an Zwillingen werden bisweilen zum Ausgangspunkt von Vizinalflächen<sup>2)</sup>. Der Grund liegt in der Erleichterung der zweidimensionalen Keimbildung an diesen Stellen, d. h. die normale Flächenwachstumsgeschwindigkeit ( $v_n$ ) nimmt zu, während die tangentielle ( $v_t$ ) gleich bleibt. In gleicher Weise können adsorbierte Fremdbausteine wirken.

Kleber (l. c. und <sup>3)</sup>) verknüpft das Auftreten von Vizinalen mit der Realstruktur der Kristalle, indem er sich im besonderen auf Arbeiten von Herlinger<sup>4)</sup> stützt. Der Grundgedanke ist hierbei der: Baufehler, die ursprünglich an der Oberfläche liegen, induzieren bei der Überwachung eine immer anwachsende Zahl von neuen. Dadurch zerfällt die Kristalloberfläche in Bezirke verschieden vollkommener Ordnung, die eine energetische Differenzierung schaffen. An den Stellen, die energetisch bevorzugt sind, lagern sich neue Bausteine an, noch ehe die begonnene Schicht über die ganze Fläche ausgebreitet ist. So kommt es infolge des Größer-

1) G. Kalb, Z. Kristallogr. **81** (1932) 333, Leitsatz 2.

2) K. Spangenberg, l. c.; vgl. auch W. Kleber, l. c. S. 214.

3) W. Kleber, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **21** (1937) 61.

4) E. Herlinger, Z. Kristallogr. **92** (1935) 372, 380.



werdens des Verhältnisses der Schritte normal zur Oberfläche ( $n$ ) zu denen parallel der Oberfläche ( $N$ ) zur Bildung von Wachstumshügeln und Vizinalen.

### III.

1. Wenn man nach vergleichbaren Erscheinungen im Reiche der natürlichen Formenwelt Umschau hält, fällt der Blick auf die »somatoiden Bildungen«; hier ist ins Räumliche übertragen, was sich bei den Vizinalerscheinungen noch nahezu in der Ebene abspielt. Gleich diesen sind die Somatoide Gebilde, die »außerhalb einer klassisch strengen kristallographischen Gesetzmäßigkeit liegen«<sup>1)</sup>.

Im Hinblick auf eine unlängst erschienene Zusammenfassung<sup>2)</sup> kann das Somatoidproblem bis auf die Punkte, die zum Vergleich herangezogen werden, ganz kurz dargestellt werden. Es sei jedoch nachdrücklich auf die grundlegenden Arbeiten von V. Kohlschütter<sup>3)</sup> hingewiesen.

2. Der Begriff der »Somatoide« besitzt noch eine gewisse Plastizität; folgende Umschreibung erscheint jedoch jetzt schon zweckmäßig: Somatoide sind abgegrenzte Kleinkörper. Ihr Gerüst besteht fast ausnahmslos aus kristalliner Substanz, die jedoch infolge der besonderen Bildungsbedingungen weder zu einer vollständig ebenflächigen Umgrenzung zu führen vermag, noch, wenigstens in vielen Fällen, über größere Bezirke eine einheitliche Orientierung beibehält; dennoch ist die äußere Gestalt der Somatoide und ihr Bau durchaus gesetzmäßig und für sie charakteristisch.

Die Abgegrenztheit bedeutet nicht, daß die Somatoide nicht zu Verbänden zusammentreten könnten oder als Strukturelemente schlechthin auftreten; es soll lediglich ihre Individualität gewahrt bleiben.

An die Bezeichnung »Kleinkörper« sind zwei Bemerkungen anzuschließen: Nach einer Regel von Retgers<sup>4)</sup> überschreitet die Größe von Kristallen nicht ein durch die Wachstumsbedingungen bestimmtes Maximum. Ähnliches gilt für die Somatoide: Ihre Maximalgröße liegt für die Abscheidung aus wässriger Lösung unter Laboratoriumsbedingungen gewöhnlich bei Bruchteilen eines Millimeters.

Es ist sehr wohl möglich, daß unter geeigneten Bedingungen das somatoide Bildungsprinzip auch auf größere Dimensionen übergreift; nur

1) Dies ist eine Ausdrucksweise Klebers (l. c.). Ich habe diese Beziehungen schon in früheren Arbeiten gelegentlich berührt, halte es aber für nützlich, sie in einer eigenen Mitteilung weiterzuverfolgen.

2) K. Huber, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 858.

3) V. Kohlschütter, *Helv. chim. Acta* **8** (1925) 457, 470, 697, 703; **13** (1930) 929; **14** (1931) 3, 305, 330, 1215.

4) J. W. Retgers, *Z. physik. Chem.* **9** (1892) 267.

bei kleineren aber — und darin äußert sich eine andere, allgemeine Gesetzmäßigkeit — erfüllt sich jene Gleichförmigkeit, welche die typischen somatoiden Bildungen kennzeichnet.

Die Somatoide können disperse oder unigrane Struktur haben; dieses Merkmal aber ist nicht zweckmäßig zur Umreißung des Begriffs. Auch zur Klassifikation läßt sich die Struktur nicht heranziehen, wie unten noch an einem Beispiele gezeigt wird.

Unigrane Somatoide unterscheiden sich von idealen Kristallen durch eine ausgesprochene »Realstruktur«, allerdings nicht im Sinne statistisch verteilter Gitterstörungen, sondern einer wohldefinierten Wachstumsstruktur, wie sie beispielsweise, freilich in viel gröberer Art, als Sanduhrstruktur bei vielen Mineralien bekannt ist. An dieser Stelle kann nicht näher darauf eingegangen werden<sup>1</sup>).

Der Vergleich mit den Vizinalerscheinungen nimmt in der Hauptsache nur auf die unigranen Somatoide Bezug. Das so gezeichnete Bild wird dadurch einseitig, was jedoch der Kürze zugute kommt.

Am wichtigsten ist im gegebenen Zusammenhange die Gestalt der Somatoide, die in den folgenden Abschnitten ausführlicher beschrieben wird.

3. Unter den Somatoiden gibt es eine Anzahl von »Formtypen«, die stets wieder und zwar bei den verschiedensten Substanzen auftreten. Da die ganze Mannigfaltigkeit sich noch nicht übersehen läßt, hat man sich vorläufig darauf zu beschränken, die Einzeltypen katalogisierend festzuhalten. Als Beispiel mag die sog. Wetzsteinform (fälschlich auch etwa Spindelform genannt) dienen.

Fig. 1 zeigt diesen Typus beim einbasischen Aluminiumsulfid, Cadmiumchromat, Ammoniummetavanadat und Thallo-chlorovanadat<sup>2</sup>). Die Reihe ließe sich noch erweitern: Bariumsilicofluorid gibt Körper, die noch spießiger ausgebildet sind als die des Ammoniummetavanadates, Harnsäure dem Aluminiumsulfid ähnliche, andere organische Verbindungen noch breitere.

Daß nicht nur eine äußerliche Analogie besteht, beweisen die bei den meisten der aufgezählten Substanzen vorkommenden »Halbformen« (auf Fig. 1 durch Pfeile markiert): Eine Fläche, die zur Achse des Körpers mehr oder weniger geneigt sein kann, schneidet einen Teil des Somatoides weg. Diese Flächen stellen sehr wahrscheinlich durchlaufende Netzebenen dar und erweisen damit die Einkristallnatur dieses Somatoidtypus, die für

<sup>1</sup> Vgl. aber K. Huber, *Helv. chim. Acta* 18 (1935) 1327.

<sup>2</sup> Die Bilder b—d in Fig. 1 sind W. Geilmann, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe (Voß, Leipzig 1934) entnommen.

das einbasische Aluminiumsulfit auch auf röntgenographischem Wege gesichert ist.

Kugelige, linsen- bis kissenförmige, spindelartige und kompliziertere Gebilde geben weitere Formtypen. Man kann zwischen isometrischen, mehr planaren und mehr axialen Typen unterscheiden und geht wohl kaum fehl, wenn man, wenigstens was die unigranen Körper betrifft, annimmt, daß der Somatoidhabitus mit dem Habitus der dem Somatoid zugrundeliegenden kristallisierten Substanz übereinstimmt, und daß deren Symmetrie angestrebt wird<sup>1)</sup>. Dies liefert eine Parallele zu den Vizinalpyramiden, welche — darauf beruht ja ihre Benutzung zur Symmetrie-

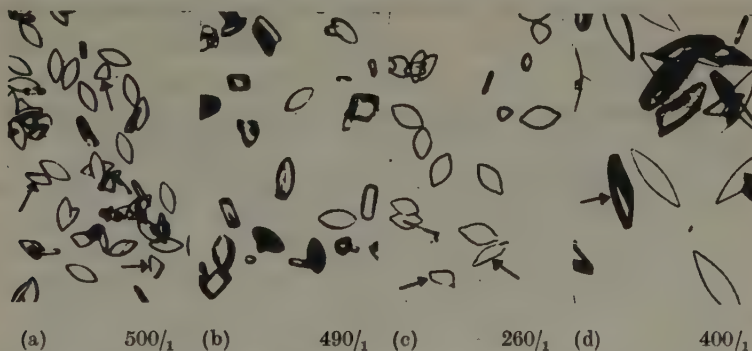


Fig. 1. Eine einzelne »Form« bei verschiedenen Stoffen. (»Halbformen« sind mit einem Pfeil bezeichnet.) Einbasisches Aluminiumsulfit (a), Cadmiumchromat (b), Thallo-chlorovanadat (c), Ammoniummetavanadat (d). Bild b, c und d nach Geilmann, Anm. 2, S. 458.

bestimmung an Kristallen — die Symmetrie der Kristallfläche anstreben, auf der sie aufsitzen oder die sie vertreten.

4. Der äußeren Gestalt der Somatoide kommen eigentümliche Symmetrieverhältnisse zu. Z. B. beobachtet man nicht selten anscheinend regelmäßig fünfeckige Körper<sup>1)</sup>. Häufig erreicht die äußere Gestalt der Somatoide einen hohen Symmetriegrad, wie den der Kugel, des Doppel- und Einfachkegels.

Es sind verschiedenartige Faktoren, welche diese Symmetrie bestimmen. Zwei Beispiele mit der Symmetrie des Einfachkegels mögen dies illustrieren (für alle genaueren Angaben muß auf die betreffenden Originalarbeiten verwiesen werden).

Die Somatoide des Aluminiumhydroxydes<sup>2)</sup> entstehen nach dem fol-

1) V. Kohlschütter und H. Nitschmann, *Helv. chim. Acta* **14** (1931) 4215 [Tafel I, Fig. 6].

2) V. Kohlschütter, *Helv. chim. Acta* **14** (1931) 330.

genden Mechanismus: zunächst bildet sich an der Oberfläche eines Aluminiumhydroxyd-Geltropfens ein Keim kristallisierten Hydroxydes (Bayerit). Dieser wird radial gerichtet; auf Kosten des Gels wächst er in dieses hinein, dabei zu einem besenartigen Faserbüschel zersplitternd. Die Symmetrie dieser dispersen Somatoide ist somit genetisch durch den Bildungsmechanismus bedingt.

Basisches Cadmiumchlorid von der Zusammensetzung  $CdCl(OH)$  bildet ebenfalls Somatoide mit der Symmetrie des Einfachkegels. Feitknecht<sup>1)</sup> konnte sie hier auf die durch Hoard und Grenko<sup>2)</sup> angegebene polare Gitterstruktur des kristallisierten Stoffes zurückführen. Es bleibt noch beizufügen, daß diese Somatoide ziemlich unigranen Aufbau besitzen.

Dieser Sachlage vollständig entsprechend beobachtet man auch bei den Vizinalpyramiden hochsymmetrische Bildungen, z. B. mit Kreis-symmetrie.

5. Unter den Formtypen, von denen oben die Rede war, sollen nicht einzelne, zahlenmäßig beschreibbare Körper verstanden werden, sondern Abwandlungsreihen, die aus einer Haupt- oder Normalform durch Variation der Entstehungsbedingungen hervorgehen. Die Berechtigung, derartige Sammeltypen einzuführen, ergibt sich daraus, daß eine kontinuierliche Änderung der Bedingungen die Form ebenfalls kontinuierlich verändert und alle Zwischenglieder der Abwandlungsreihen faßbar sind; eine Aufteilung dieser Reihen würde daher notwendig mit einer gewissen Willkür verbunden sein.

Maßgebend für die Abwandlung der Form sind namentlich Temperatur, Konzentration, Übersättigung und Lösungsgenossen. Auch dafür können nur einzelne Beispiele gegeben werden.

So ist es für die Gestaltung eines Salzniederschlags nicht belanglos, in welcher Konzentration die entsprechenden Ionen vorhanden sind. Ein Salz vom Typus  $AB$  fällt bekanntlich dann aus, wenn das Produkt der Ionenkonzentrationen  $[A^-] \cdot [B^+]$  einen gewissen, für die betreffende Substanz charakteristischen Wert erreicht, aber die Ionen brauchen durchaus nicht in äquivalenten Mengen vorzuliegen; ein Überschuß des einen oder andern wird die Morphologie der Fällung verändern.

Ein analoger, wenn auch komplizierterer Fall mit andern Entstehungsbedingungen ist neulich im Haarkupfer<sup>3)</sup> beschrieben worden.

1) W. Feitknecht, *Helv. chim. Acta* **20** (1937) 1344.

2) Hoard und Grenko, *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 110.

3) K. Huber, *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 287.



Den Einfluß von Lösungsgeossen veranschaulicht Fig. 2 am einbasischen Aluminiumsulfid: Ein steigender Zusatz von Chromisulfid verschiebt kontinuierlich und gesetzmäßig die Gestalt der Somatoide (die genaue Versuchsführung sowie weitere Abwandlungen des einbasischen Aluminiumsulfites sind in <sup>1)</sup> beschrieben).

Parallel zur geregelten Abwandlung der somatoiden Formen verläuft die Variabilität der Vizinalerscheinungen in Abhängigkeit von der Kristalltracht und mithin von den Wachstumsbedingungen. (Vgl. dazu Kalb<sup>2)</sup>, Leitsatz 8, und bei Parker [l. c.] die Bilder von Topas.)

6. Neben der vorzüglichen Reproduzierbarkeit liegt eine der auffallendsten Eigenschaften somatoider Niederschläge in der großen

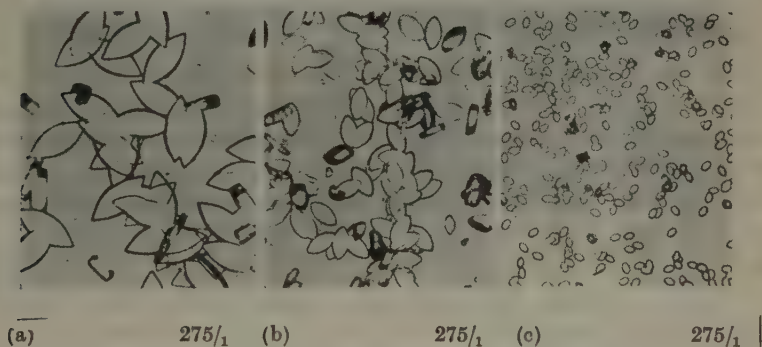


Fig. 2. »Abwandlungen« einer »Form« bei ein und derselben Substanz (einbasisches Aluminiumsulfid). Konzentration der Ausgangslösungen: 1—n.  $Al^{+++}$ ; 0,0—n.  $Cr^{+++}$  (a), 0,1—n.  $Cr^{+++}$  (b), 0,2—n.  $Cr^{+++}$  (c); alle Lösungen mit  $SO_2$  gesättigt.

Gleichmäßigkeit der Teilkörper in Größe und Gestalt. Die Relation zwischen stofflichen und physikalisch-chemischen Gegebenheiten und der äußeren Gestalt ist bei den Somatoiden noch viel straffer als bei den Kristallen<sup>3)</sup>. Fig. 2 demonstriert dies sehr eindrucksvoll.

Bei den Vizinalpyramiden scheinen Formen des »ausgearteten Falles« nach Kalb (entsprechend Typus 1 bei Parker), die sich der somatoiden Gestaltung nähern, auf ein und derselben Fläche besonders gleichmäßig auszufallen, während allseitig von ebenen Flächen begrenzte in der Größe

1) K. Huber, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 1316.

2) K. Kalb, *Z. Kristallogr.* **81** (1932) 333.

3) Vgl. etwa die Arbeiten von H. E. Buckley in *Z. Kristallographie* seit 1930.

mehr Spielraum haben. Diesen Eindruck vermitteln besonders deutlich Abbildungen bei Parker<sup>1)</sup>.

In den absoluten Dimensionen stimmt der Durchmesser somatoider Gebilde mit der Höhe der Vizinalpyramiden ungefähr überein.

Aus den gezogenen Vergleichen geht die Zweckmäßigkeit, die Klassifikation der Vizinalerscheinungen auf derselben Basis wie bei den Somatoiden zu versuchen, deutlich genug hervor.

#### IV.

1. Vorstellungen über den Bildungsmechanismus somatoider Formen sind am einbasischen Aluminiumsulfid als einem sehr durchsichtigen Falle entwickelt worden<sup>2)</sup>. Ein weiteres Beispiel, an dem sie sich experimentell schön bestätigen lassen, gibt das Natriumpyroantimonat.

Eine Kaliumpyroantimonatlösung, die man sich etwa nach der Vorschrift von Treadwell<sup>3)</sup> herstellen kann, ist teilweise hydrolysiert und enthält Antimonsäuren, sicher z. T. im kolloiden Zustand. Diese greifen in die Kristallisation bei Zusatz eines Natriumsalzes ein und spielen demnach die Rolle eines »Formungsstoffes«<sup>4)</sup>. Der Beweis ergibt sich daraus, daß Zusätze zur Antimonatlösung, je mehr sie die Hydrolyse zurückdrängen, um so mehr den somatoiden Charakter der Fällung in den einer reinen Kristallisation überführen. Fig. 3: Die Kaliumpyroantimonatlösung wurde vor der Fällung durch Natriumchloridlösung mit dem gleichen Volumen Wasser, Kaliumchlorid-, Kaliumcarbonat- oder Kaliumhydroxydlösung versetzt.

Beim Aluminiumsulfid ließ sich die Unterdrückung des Formungsstoffes in der gleichen Art und Weise verfolgen.

Es ist aber auch möglich, die Einwirkung des Formungsstoffes zu verstärken. Fig. 4. Das erste Bild zeigt Sechslinge des Natriumpyroantimonats, wovon einzelne noch aus kristallographisch begrenzten Individuen zusammengesetzt sind, das folgende schon stark verrundete Aggregationen, während im letzten Bilde der Reihe nur noch der Keim der Körper aus einem regelmäßigen Sechsling besteht, der dann aber sphärisch weiter wächst<sup>5)</sup>.

1) R. L. Parker, l. c., Tafel 9, Fig. 1 und 2.

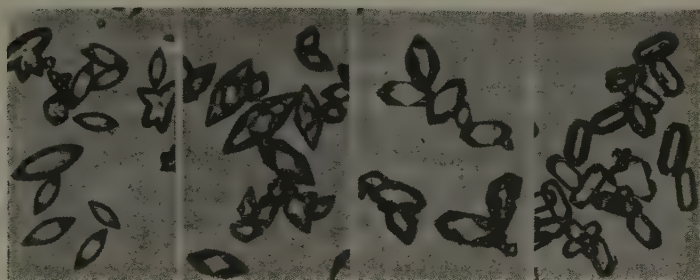
2) K. Huber, *Helv. chim. Acta* 18 (1935) 858.

3) F. P. Treadwell, *Analytische Chemie* Bd. I, Deuticke, Leipzig und Wien 1935, spez. S. 253.

4) K. Huber, *Z. Kristallogr.* l. c.

5) Die angeführten Bilder erschöpfen übrigens den Formenreichtum des Natriumpyroantimonates keineswegs. Vgl. dazu G. von Knorre und P. Olschewsky, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 18 (1885) 2353.

Dasselbe war zu beobachten beim einbasischen Aluminiumsulfid. Je nachdem dort die Fällung aus einer kolloiden Hydroxyd enthaltenden Lösung in der Kälte oder bei  $100^{\circ}$  stattfand, führte die Verrundung verschieden weit. Bei Zimmertemperatur entstanden »Stäbchen«, d. h. die rhombische Symmetrie ging in die des Doppelkegels über, bei  $100^{\circ}$  dagegen

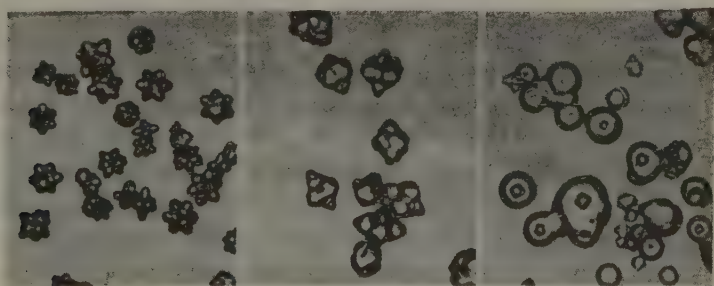


(a) 150/1 (b) 150/1 (c) 150/1 (d) 150/1

Fig. 3. Unterdrückung des »Formungsstoff«-Effektes (Natriumpyroantimonat).  $3 \text{ cm}^3$  der Kaliumpyroantimonatlösung wurden vor der Fällung durch  $2 \text{ cm}^3$  2-n.  $\text{NaCl}$ -Lösung mit je  $5 \text{ cm}^3$  folgender Lösungen versetzt: Dest. Wasser (a), 4-n.  $\text{KCl}$  (b), 4-n.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (c), 4-n.  $\text{KOH}$  (d).

wurde vollständige Abrundung mit Kugelsymmetrie angestrebt, genau wie beim Natriumpyroantimonat.

Und genau wie dort und wie bei den Aluminiumhydroxydsomatoiden hatte der verstärkte Kolloideffekt eine Aufsplitterung des einfachen Kristallbaues zur Folge. Die Abwandlungen einer Hauptform können sich



(a) 150/1 (b) 150/1 (c) 150/1

Fig. 4. Steigerung des »Formungsstoff«-Effektes (Natriumpyroantimonat).  $5 \text{ cm}^3$  der Kaliumpyroantimonatlösung wurden gefällt mit:  $5 \text{ cm}^3$  1-n  $\text{NaCl}$ -Lösung (a),  $2 \text{ cm}^3$  gesätt.  $\text{NaCl}$ -Lösung (b), 2 Tropfen gesätt.  $\text{NaCl}$ -Lösung (c).

demnach in der Symmetrie und in der Struktur von dieser unterscheiden, weshalb diese beiden Merkmale weder zur Abgrenzung des Begriffs der Somatoide noch zu ihrer Klassifizierung verwendet werden durften.

Neben diesen Formungstoffen, die mit den betrachteten Stoffsystemen untrennbar verbunden sind und daher eine besonders tiefgreifende Wirkung ausüben, kommen noch andere, fremde Stoffe in Frage. Die Beeinflussung der Kristallisation, namentlich auch der elektrolitischen, durch kolloide Zusätze ist wohlbekannt.

Es sind ferner nicht nur kolloide Stoffe, die die Ausbildung vollkommener Kristalle verhindern; man hat auch an adsorbierte Stoffe, Flüssigkeitsfilme u. dgl. zu denken. Ein Beispiel dafür liefert das schon erwähnte Haarkupfer, bei dem einem Flüssigkeitsfilm, wiederum aus einem systemeigenen Stoffe bestehend (Kupferchlorür), die endgültige Gestaltung zugeschrieben werden mußte.

Zur Erklärung der Wachstumserscheinungen darf man bei vielen Silikaten hydrothormaler Entstehung ohne weiteres das Vorhandensein kolloider Kieselsäure während ihrer Bildung annehmen. Aber auch bei vielen oxydischen Mineralien (z. B. Zinnstein) und Sulfiden (wie Pyrit usw.) steht das Auftreten eines kolloiden Formungstoffes durchaus im Bereich der Möglichkeit. Im Falle des Alauns ist wieder infolge Hydrolyse mit dem Eingreifen von Aluminiumhydroxyd zu rechnen; dieser komplizierten Verhältnisse war sich Spangenberg<sup>1)</sup>, der mehrfach mit Alaun experimentierte, sehr wohl bewußt.

2. Endlich hat man sich zu vergegenwärtigen, daß das Kristallwachstum nur dann im Sinne der Vorstellungen von Kossel und Stranski vor sich gehen kann, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit sehr klein bleibt und wenn für den Ausschluß sämtlicher Fremdstoffe gesorgt ist. Dementsprechend hält es äußerst schwer, im Laboratorium ein ideales Kristallwachstum zu realisieren, während in der Natur mit einem solchen vollends nicht zu rechnen ist<sup>2)</sup>. Schon bei der Kristallisation eines einfachen Salzes (z. B.  $\text{NaCl}$ ) aus seiner wässrigen Lösung tritt die Dehydratisierung der Ionen hinzu; enthält die Lösung weitere Stoffe, so macht sich ein ganzes Spiel von Reaktionen geltend, das als Austauschadsorption beschrieben werden kann<sup>3)</sup>. Ionenkristalle werden ferner als elektrisch ge-

1) K. Spangenberg, Z. Kristallogr. **61** (1925) 189.

2) So sind denn die Fälle, in denen an Kristallen die Flächen mit einer von der Theorie geforderten Ausdehnung auftreten, selten. Vgl. z. B. M. Straumanis, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 63; **26** (1934) 246; **30** (1935) 132. Daß auch bei diesen Versuchen Unregelmäßigkeiten auftreten, mag mit einer zu raschen Stofflieferung zusammenhängen.

3) I. M. Kolthoff, Kolloid-Z. **68** (1934) 190.



ladene Systeme flockend auf Kolloide wirken; die Abdeckung der wachsenden Fläche durch eine Gelhaut aber kommt einer ganz erheblichen Störung gleich.

Für die endgültige Gestaltung der Materie haben die hemmenden Faktoren mindestens dasselbe Gewicht wie die treibenden Kräfte. Ihr einfachster Erfolg besteht in Habitusveränderungen, wovon die schon erwähnten Untersuchungen Buckleys ein treffliches Bild zu geben vermögen<sup>1)</sup>. Ihre Steigerung führt in das Gebiet der somatoiden Bildungen hinein<sup>2)</sup>.

Zur Erklärung der Vizinalerscheinungen sind oft adsorbierte Fremdbausteine herangezogen worden (II, 3), d. h. genau die gleichen Faktoren, die für die Somatoidbildung als maßgebend erkannt wurden; es liegt daher nahe, für beide Phänomene das gleiche Prinzip der Entstehung anzunehmen. So betrachtet können die Studien an Somatoiden, welche einer experimentellen Bearbeitung viel leichter zugänglich sind, einen Beitrag zum Verständnis des natürlichen Kristallwachstums liefern.

---

1) Vgl. auch das elektrolytische Kristallwachstum nach Arbeiten von T. Erdey-Gruz und Mitarbeitern, Z. physik. Chem. (A) 172 (1935) 157; 178 (1937) 255; 178 (1937) 266.

2) V. Kohlschütter, Helv. chim. Acta 8 (1925) 457, 470.

Chemisches Institut der Universität Bern, Anorganische Abteilung.

Eingegangen 7. Mai 1938.

## Die Struktur des Olivenites $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{AsO}_4)$ .

Von Haymo Heritsch, Graz.

In einem Vorbericht teilte ich die Gitterkonstanten des Olivenites mit (1). Dort wies ich auch darauf hin, daß trotz der zweifellos vorhandenen gitterbaulichen Verwandtschaft von Olivenit mit Andalusit merkwürdigerweise der Reflex (012) erscheint, der eigentlich durch die Raumgruppe  $D_{2h}^{12}$  »verboten« ist. Es bestanden von vornherein nur die zwei Möglichkeiten: entweder für Olivenit eine Raumgruppe zu wählen, in der (012) als Reflex erlaubt ist, oder den Reflex durch Umweganregungen zu erklären. Die letztere Möglichkeit ist die wahrscheinlichere schon wegen der Ähnlichkeit mit Libethenit bzw. Adamin, auf deren Ähnlichkeit mit Andalusit wieder H. Strunz (2) bzw. P. Kokkoros (3) hingewiesen haben. Außerdem ist nur (012), also ein einziger störender Reflex, vorhanden. Wie das Folgende zeigt, ist diese zweite Annahme berechtigt gewesen.

E. Brandenberger hat die Bedingungen zum Auftreten von verbotenen Interferenzen zusammengestellt (4). Im Falle des Reflexes (012) an Olivenit in der angenommenen Raumgruppe  $D_{2h}^{12}$  handelt es sich um die Verletzung des nur zonalen Raumgruppenkriteriums: »(0kl) nur mit  $k + l = 2n$  vorhanden«. Die Anregung eines solchen »verbotenen« Reflexes erfolgt von Netzebenen außerhalb der Zone [100]. Diese Netzebenen müssen dann die gittergeometrische Bedingung erfüllen. In Betracht kommen als solche Netzebenenpaare z. B.: ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) und (122) bzw. (120) und ( $\bar{1}\bar{1}2$ ); alle vier sind als recht starke Reflexe beobachtet. Auch die metrischen Bedingungen werden von diesen vier Netzebenen erfüllt, denn es gilt (vgl. 4):

$$\angle (h_1^* k_1^* l_1^*) / (h_2^* k_2^* l_2^*) \leq (90^\circ - \vartheta_{h_1 k_1 l_1}) + (90^\circ - \vartheta_{h_2 k_2 l_2})$$

das ist für das Netzebenenpaar ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) und (122):  $125^\circ 17' < 153^\circ 25'$   
und für das Netzebenenpaar (120) und ( $\bar{1}\bar{1}2$ ):  $114^\circ 25' < 151^\circ 33'$ .

Damit ist einzusehen, daß der Reflex (012) ohne weiteres als durch Umweganregung hervorgerufen aufgefaßt werden kann, wenn sich durch die übrige Strukturbestimmung zeigen lassen kann, daß eine Verwandtschaft mit Andalusit, Adamin usw. besteht.

Die Aufnahmedaten für die Röntgenbilder und das verwendete Beobachtungsmaterial sind schon in dem erwähnten Vorbericht beschrieben worden. Diese Aufnahmen verwendete ich auch zur Strukturbestimmung.

Bei der Strukturbestimmung ließ ich mich von dem Gedanken leiten, daß die, von Kokkoros (3) angegebenen, Parameter für Adamin auch ungefähr wenigstens für Olivenit stimmen müßten. Zu betonen ist allerdings, daß ich nicht die Zelle, wie sie Kokkoros aus dem Gitter schneidet, benütze, sondern die, die W. H. Taylor (6) und J. S. Hey und W. H. Taylor (5) verwenden. Zur ersten Berechnung nahm ich nur den Äquator der Drehkristallaufnahme um  $[001]$ , um von den  $z$ -Parametern zunächst unabhängig zu sein. Ich rechnete die Parameter von Kokkoros auf die Taylorsche Aufstellung um, variierte diese Werte in einem Bereich von  $\pm 10^\circ$  und prüfte dann durch.

Das soll z. B. für  $As$  gezeigt werden. Rechnet man die Kokkoros-schen Parameter auf die Taylorsche Zelle um, so erhält man:  $88^\circ, 92^\circ, 0^\circ$ . Der geprüfte Bereich ist folgendermaßen besetzt:

$98^\circ$	$102^\circ$	$0^\circ$		$88^\circ$	$82^\circ$	$0^\circ$
$98^\circ$	$92^\circ$	$0^\circ$		$78^\circ$	$102^\circ$	$0^\circ$
$98^\circ$	$82^\circ$	$0^\circ$		$78^\circ$	$92^\circ$	$0^\circ$
$88^\circ$	$102^\circ$	$0^\circ$		$78^\circ$	$82^\circ$	$0^\circ$
$88^\circ$	$92^\circ$	$0^\circ$				

$Cu_I$  in der Lage  $(0^\circ, 0^\circ, 90^\circ)$  bleibt unverändert.  $Cu_{II}$  behandelte ich analog. Bei Sauerstoff nahm ich einen ebenso großen Variationsbereich, begnügte mich aber innerhalb dieses Bereiches mit nur fünf Positionen; z. B. für  $O_A$ :

$35^\circ$	$-50^\circ$	$0^\circ$		$25^\circ$	$-60^\circ$	$0^\circ$
$45^\circ$	$-60^\circ$	$0^\circ$		$25^\circ$	$-40^\circ$	$0^\circ$
$45^\circ$	$-40^\circ$	$0^\circ$				

Analog bei allen anderen Sauerstofflagen. Das ergibt allerdings bei der großen Zahl der Freiheitsgrade eine sehr große Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten, aber es lassen sich bald unter Berücksichtigung weniger Reflexe viele Kombinationen ausschalten, so daß die Rechenarbeit nicht zu umfangreich wird. Es ließ sich nun zeigen, daß innerhalb des von mir ausgeschnittenen Bereiches keine der Parameterkombinationen die Intensitätsverteilung, wie sie an den Reflexen beobachtet wird, zu errechnen gestattet. Ich wählte zuerst einmal folgende Indizes:  $(020)$ ,  $(200)$ ,  $(040)$ ,  $(400)$ ,  $(120)$ ,  $(210)$ . An diesen konnte keine der Kombinationsmöglichkeiten den beobachteten Intensitäten gerecht werden. Insbesondere waren niemals die errechneten Intensitäten von  $(040)$  und  $(400)$  in das beobachtete Verhältnis  $(040)$  mit etwa 3 und  $(400)$  mit 0 zu bringen. Daraus und aus ähnlichen Tatsachen konnte der Schluß gezogen werden, daß vielleicht die horizontalen Achsen vertauscht seien, was bei diesem pseudotetragonalen Mineral von vornherein nicht auszuschließen

war. Ich vertauschte also die  $X$ - und  $Y$ -Richtung versuchsweise, und wie im folgenden gezeigt wird, darf dieser Versuch als gelungen betrachtet werden. Bis zu dieser Stelle sind noch die alten Indizes verwendet. Von hier ab werden im Text ausschließlich nur mehr die abgeänderten Indizes benutzt.

Es wurden also, unter Berücksichtigung der Vertauschung der Achsen, die Intensitäten für die oben angeführten Bereiche berechnet, wobei wieder stufenweise jene Kombinationen von Punktlagen ausgeschaltet wurden, die sich schon bei einer geringen Anzahl von Indizes als unmöglich erwiesen. Durch immer neue Einführung von Indizes blieb dann eine beschränkte Anzahl von Lagekombinationen übrig, die die Verteilung der Intensitäten an folgenden Reflexen hinreichend erklärten: (020), (200), (040), (400), (120), (210), (130), (310), (230) (320), (410). Es waren nur noch 20 Parameterkombinationen übrig geblieben. Von diesen nahm ich die besten und mittelte sie. Das Ergebnis ist in der Tab. I niedergelegt. Damit war die Verteilung der  $x$ - und  $y$ -Parameter gefunden. Die Bestimmung des  $z$ -Parameters konnte in voller Analogie zu Taylor (6) bzw. Kokkoros (3) geschehen. Die dort ausgeführten Überlegungen, die dadurch verhältnismäßig einfach sind, daß in  $z = \frac{1}{2}$  eine Spiegelebene durch die Zelle geht, können hier ohne weiteres sinngemäß übertragen werden.

Tabelle I.

Atom	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
$O_A = OH$	$35^\circ$	$-43^\circ$	$0^\circ$	0,097	-0,119	0
$O_B$	$38^\circ$	$-53^\circ$	$180^\circ$	0,105	-0,147	0,500
$O_C$	$41^\circ$	$135^\circ$	$0^\circ$	0,114	0,375	0
$O_D$	$85^\circ$	$50^\circ$	$90^\circ$	0,236	0,139	0,250
$As$	$88^\circ$	$95^\circ$	$0^\circ$	0,244	0,264	0
$Cu_I$	$0^\circ$	$0^\circ$	$90^\circ$	0	0	0,250
$Cu_{II}$	$-44^\circ$	$130^\circ$	$0^\circ$	-0,122	0,361	0

Die Kontrolle dieser Verteilung geschah in den Schichtlinien der Drehkristallaufnahme um [001], ferner in den Aufnahmen um [100] und [010]. Der Vergleich der, mit dieser Verteilung berechneten, Intensitäten mit den beobachteten Intensitäten ist in der Tabelle II gegeben. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend und bestätigt die in Tabelle I angegebenen Parameter.

Nicht mit völliger Sicherheit ließ sich bestimmen, ob die Sauerstoffparameter  $38^\circ$ ,  $-53^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $35^\circ$ ,  $-43^\circ$ ,  $0^\circ$  sind, oder ob die Verteilung nicht auch sein könnte  $38^\circ$ ,  $-53^\circ$ ,  $0^\circ$ , und  $35^\circ$ ,  $-43^\circ$ ,  $180^\circ$ . Die



Tabelle II. [001] Äquator.

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
010	100	—	—	430	340	0,3	0	710	170	} 0,2	0,5
100	010	—	—	500	050	—	—	640	460		
110	110	9	6	510	150	2,2	3	720	270	0,0	0
020	200	1,3	1	250	520	0,2	0,5	370	730	1,9	2,5
200	020	1,1	1	520	250	1,6	2,5	730	370	1,4	2
120	210	6,5	7	440	440	12,6	13	560	650	0,5	0
210	120	2,3	2	350	530	0,2	0,5?	080	800	4,0	+4
220	220	28,1	>10	060	600	} 1,4	2	650	560	0,0	0
030	300	—	—	530	350			180	810	0,0	0
300	030	—	—	160	610	1,5	2—	470	740	0,0	0
130	310	8,9	10	600	060	0,3	0	280	820	0,1	0,5?
310	130	9,1	10	260	620	} 6,3	6	740	470	0,0	0
230	320	0,1	0	610	160			800	080	3,0	5
320	230	1,8	2	450	540	0,2	0,5?	810	180	1,0	-2
040	400	1,5	2,5	540	450	0,0	0	380	830	0,1	0
140	410	0,6	1	620	260	3,1	4	820	280	0,0	0
400	040	0,0	0	360	630	0,1	0,5?	660	660	1,9	3
410	140	} 0,8	2	630	360	0,3	0,5	570	750	1,3	+1
330	330			070	700	—	—	750	570	2,1	+2
240	420	0,0	0	170	710	0,1	0	830	380	0,2	0
420	240	0,0	0	550	550	0,3	0,5	090	900	—	—
050	500	—	—	270	720	} 0,3	0,5	480	840	} 0,6	+1
340	430	} 3,6	4	460	640			190	910		
150	510			700	070	—	—				

[001] 1. Schichtlinie.

011	101	10,9	10	241	421	0,0	0	451	541	1,7	1,5
101	011	8,4	10	421	241	0,7	1	541	451	} 1,5	2
111	111	10,8	10	051	501	0,7	1	621	261		
021	201	—	—	341	431	} 8,5	6	361	631	0,2	0,5?
201	021	—	—	151	511			631	361	} 0,1	<0,5?
121	211	0,0	0	431	341	} 0,0	0	071	701		
211	121	0,0	0	501	051			171	711	0,6	0,5
221	221	4,0	3	511	151	8,0	-6	551	551	0,3	0,5?
031	301	2,9	-3	251	521	0,0	0	271	721	} 0,4	0,5?
301	031	} 22,7	>10	521	251	0,5	0,5	461	641		
131	311			441	441	0,0	0	701	071	} 0,7	1
311	131	12,3	10	351	351	1,3	1	711	171		
231	321	0,2	0	061	601	—	—	641	461	0,0	0
321	231	0,3	0	531	351	} 0,5	0,5	721	271	0,5	0,5
041	401	—	—	161	611			371	731	2,2	2
141	411	1,9	2	601	061	—	—	731	371	} 1,6	1
401	041	—	—	261	621	} 1,2	1	561	651		
411	141	} 4,7	4	611	161						
331	331										

## [001] 2. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
012	102	—	*)	412	142	5,8	6	602	062	1,2	+ 1
102	012	—	—	332	332			262	622	0,3	0,5
112	112	10,4	10	242	422	6,7	6	612	162		
022	202	5,5	4	422	242	12,5	10	452	542	0,4	0,5
202	022	12,4	10	052	502	—	—	542	452	0	0
122	212	3,8	5	342	432	1,6	2	622	262	0	0
212	122	0,9	1	152	512			362	632	0	0
222	222	0,0	0	432	342			632	362	0	0
032	302	—	—	502	052	—	—	072	702	—	—
302	032	—	—	512	152	0,8	1	172	712	1,4	1
132	312	0,8	1	252	522	1,5	1,5	552	552	1,4	1
312	132	0,8	1	522	252	1,8	2	272	722	3,0	2
232	322	1,5	1	442	442	3,8	3	462	642		
322	232	0,9	1	352	532	1,8	2,0	702	072		
042	402	3,8	3	062	602	5,4	4	712	172	2,0	1
142	412	0,1	0	532	352			642	462	5,8	5
402	042	1,2	1,5	162	612			722	272	0,0	0

\*) Umwegenregung.

## [010] Äquator.

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
001	001	—	—	031	301	4,5	4	023	203	—	—
011	101	17,0	> 10	022	202	11,3	10	042	402	7,8	8
020	200	1,7	0	040	400	1,9	2	050	500	—	—
021	201	—	—	032	302	—	—	051	501	2,8	2
002	002	8,0	8	041	401	—	—	033	303		
030	300	—	—	003	003	—	—	052	502	—	—
012	102	—	*)	043	103	2,7	2	004	004	14,2	14

\*) Umwegenregung.

## [010] 1. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
110	110	6,2	6	121	211	0,1	0	112	112	11,6	11
101	011	7,0	8	102	012	—	—	131	311	13,3	11
111	111	8,9	9	130	310	5,5	6	122	212	4,2	6
120	210	4,5	4								

## [010] 2. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
210	120	2,3	4	222	222	0,0	0	251	521	0,0	0
201	021	—	—	240	420	0,0	0	233	323	0,1	0
211	121	0,1	0	232	322	2,4	2	252	522	2,7	4
220	220	28,0	> 12	241	421	0,0	0	204	024		
221	221	4,8	5	203	023	—	—	214	124	0,5	0
202	022	19,8	12	213	123	0,0	0	243	423	0,0	0
230	320	0,1	0	223	223	1,9	2	260	620	4,8	5
212	122	1,5	2	242	422	10,8	10	224	224	10,3	10
231	321	0,2	0	250	520	0,1	0	261	621		

## [010] 3. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
310	130	9,1	11	312	132	1,2	1	313	133	5,8	6
301	031	8,1	10	331	331	2,6	1,5	323	233	0,1	0
311	131	14,8	12	322	232	1,5	1	342	432	0,0	0
320	230	1,8	1	340	430	0,0	0	350	530	0,2	0
321	231	0,3	0	332	332	9,0	6	351	531	1,5	0,5
302	032	—	—	341	431	1,9	0,5?	333	333	1,2	0,5
330	330	0,8	0,5?	303	033	2,8	1,5				

## [400] Äquator.

Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
001	001	—	—	203	023	—	—	602	062	2,6	6
101	011	13,9	10	402	042	2,5	+3	404	044	0,1	0
200	020	1,4	1	500	050	—	—	005	005	—	—
201	021	—	—	303	033	3,6	4	105	015	0,6	0
002	002	8,0	8	501	051	0,0	0	700	070	—	—
102	012	—	—	004	004	14,2	14	701	071	0,2	0
300	030	—	—	104	014	—	—	205	025	—	—
301	031	10,4	10	502	052	—	—	603	063	—	—
202	022	25,5	> 10	403	043	—	—	504	054	—	—
400	040	0,0	0	204	024	0,2	0	702	072	—	—
302	032	—	—	600	060	0,3	0	305	035	1,3	0
003	003	—	—	601	061	—	—	405	045	—	—
401	041	—	—	304	034	—	—	800	080	3,9	6
103	013	2,2	3	503	053	0,0	0				

## [400] 1. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
110	110	9,0	10	311	131	14,8	15	213	123	0,0	0
011	101	13,1	12	212	122	1,4	1	412	142	0,4	0
111	111	12,9	15	410	140	0,0	0	510	150	2,2	4
210	120	2,3	4	312	132	3,3	2	313	133	15,4	17
211	121	0,0	0	013	103			511	151		
012	102	—	—*)	411	141	5,7	7	014	104	—	—
112	112	25,8	>17	113	113						
310	130										

\*) Umweganregung.

## [400] 2. Schichtlinie.

120	210	6,5	15	321	231	0,3	0	223	223	1,9	1
021	201	—	—	222	222	0,0	0	422	242	20,0	>15
121	211	0,1	0	420	240	0,1	0	520	250	1,6	2
220	220	28,1	>15	322	232	1,5	1	323	233	0,1	0
221	221	4,8	4	023	203	—	—	521	251	0,5	0,5
022	202	8,8	7	421	241	0,8	1				
122	212	7,8	10	123	213	0,0	0				
320	230										

## [400] 3. Schichtlinie.

130	310	7,9	17	032	302	—	—	430	340	0,2	0
031	301	3,5	5	132	312	2,1	2	332	332	9,0	8
131	311	19,1	17	330	330			033	303	10,6	8
230	320	0,1	<0,5?	331	331	2,6	3	431	341		
231	321	0,2	0	232	322	2,3	2	133	313		

## [400] 4. Schichtlinie.

140	410	0,6	0	342	432	0,0	0	542	452	0,0	0
041	401	—	—	043	403	—	—	443	443	0,0	0
141	411	2,3	3	441	441	0,0	0	244	424	0,0	<0,5?
240	420	0,0	0	143	413	1,0	0	640	460	0,1	0
241	421	0,0	0	243	423	0,0	0	641	461	0,0	0
042	402	6,0	3	442	442	6,1	6	344	434	0,0	0
142	412	0,1	0	540	450	0,0	0	543	453	0,8	1
340	430	0,0	0	343	433	0,9	0,5	642	462	9,2	8
341	431	1,9	1	541	451	1,1	3	444	444	11,7	8
242	422	10,8	7	044	404	0,8	1				
440	440	12,6	13	144	414	0,2	0				



Unterschiede in den Werten für  $x$  und  $y$  sind ja recht klein. Bessere Übereinstimmung liefert aber immerhin im allgemeinen die erstgenannte Verteilung, die auch in Tabelle I wiedergegeben ist; besonders die berechnete Intensität für den Reflex (241) würde in der anderen Verteilung viel zu niedrig ausfallen.

Zu den beobachteten Intensitäten ist zu bemerken, daß sie im allgemeinen zwar geschätzt sind, daß aber doch die stärkeren und besseren Reflexe durch Photometrierung kontrolliert sind. Benützt wurde ein Polarisationsphotometer, wie es M. Pestemer beschrieben hat (7) und das vom physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz zur Verfügung gestellt wurde. Die Ermittlung der gerechneten Intensitäten erfolgte nach der schon von Taylor bzw. Kokkoros angegebenen Formel für den Strukturfaktor unter Berücksichtigung der anderen Faktoren: Flächenhäufigkeit, Lorentz- und Polarisationsfaktor, Streuvermögen nach James und Brindley bzw. Thomas-Fermi (8).

Zu den Drehaufnahmen um [100] und [010] ist außerdem noch zu bemerken, daß sie wesentlich schlechter ausgefallen sind als die Aufnahme um [001]. Die Entwicklung der Kristalle ist säulenförmig um [001]. So war die Aufnahme um [100] überhaupt nur durch eine große Anzahl von Probeaufnahmen möglich, weil keine kristallographische Justierung durchzuführen war, da in dieser Zone keine Flächen entwickelt waren. Deshalb sind an diesen beiden Aufnahmen viel weniger Reflexe gut zu beobachten gewesen.

Aus der Tabelle III über die Parameter an Olivenit im Vergleich mit den entsprechenden Werten aus den Strukturen von Andalusit (Taylor l. c.) und Adamin (Kokkoros l. c.) ist die völlige Analogie mit diesen Strukturen zu ersehen. As in einem deformierten Tetraeder von Sauerstoffatomen, die eine Cu-Lage in der Mitte eines deformierten Oktaeders von Sauerstoffatomen und die andere Cu-Lage in der Mitte einer »pseudo-trigonalen Bipyramide«. In welcher von den drei vierzähligen Sauerstoff-

Tabelle III.

Olivenit				Adamin				Andalusit			
	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$		$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$		$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$
$OH=O_A$	35°	-43°	0°	$OH$	35°	-50°	0°	$O_A$	28°	-50°	0°
$O_B$	38°	-53°	180°	$O_B$	35°	-50°	180°	$O_B$	45°	-60°	180°
$O_C$	41°	135°	0°	$O_A$	38°	138°	0°	$O_C$	40°	145°	0°
$O_D$	85°	50°	90°	$O_C$	85°	50°	90°	$O_D$	90°	50°	90°
$As$	88°	95°	0°	$As$	88°	92°	0°	$Si$	100°	90°	0°
$Cu_I$	0°	0°	90°	$Zn_2$	0°	0°	90°	$Al_I$	0°	0°	90°
$Cu_{II}$	-44°	130°	0°	$Zn_1$	-47°	130°	0°	$Al_{II}$	-45°	130°	0°

lagen die  $OH$ -Gruppe anzusetzen ist, ergibt sich aus der Anwendung der Paulingschen Regel (9). Die zugehörigen Zahlen sind natürlich dieselben, wie beim Adamin (Kokkoros 3), weil ja  $As$  in derselben Lage ist und  $Zn^{+2}$  nur durch  $Cu^{+2}$  zu ersetzen ist. So ergibt sich für die Lage  $O_A \sim 1$ ;  $O_B \sim 2$ ;  $O_C \sim 2$ ;  $O_D \sim 2$ . Es ist also  $OH$  an die Position von  $O_A$  zu setzen.

In der nun folgenden Tabelle IV sind die Abstände der einzelnen Nachbaratome voneinander angegeben, diese Tabelle ist der von Kokkoros (3) ähnlich gehalten, um den Vergleich zu erleichtern.

Tabelle IV.

Atomart	Nächste Nachbarn	Abstand
$As^{+5}$	$1 O_B$ ; $1 O_C$ ; $2 O_D$	1,49; 1,45; 1,81
$Cu_I^{+2}$	$2 O_B$ ; $2 OH$ ; $2 O_D$	2,12; 1,96; 2,34
$Cu_{II}^{+2}$	$2 O_D$ ; $1 OH$ ; $1 O_C$ ; $1 O_C$	1,92; 1,99; 2,03; 2,16
$OH^{-1}$	$1 Cu_{II}$ ; $2 Cu_I$ ; $1 O_C$	1,99; 1,96; 2,78
	$2 O_D$ ; $1 OH$ ; $1 As$	2,85; 2,56; 3,17
	$1 O_B$ ; $2 O_D$ ; $2 O_D$	2,97; 3,25; 2,85
$O_B^{-2}$	$1 As$ ; $2 Cu_I$ ; $1 O_C$	1,49; 2,12; 2,43
	$2 O_D$ ; $1 O_B$ ; $1 OH$	2,67; 3,01; 2,98
	$2 O_D$ ; $2 O_D$	2,99; 3,30
$O_C^{-2}$	$1 As$ ; $1 Cu_{II}$ ; $1 Cu_{II}$	1,45; 2,02; 2,16
	$1 O_B$ ; $1 O_C$ ; $1 OH$	2,43; 2,83; 2,78
	$2 O_D$ ; $2 O_D$	2,66; 2,92
$O_D^{-2}$	$1 As$ ; $1 Cu_I$ ; $1 Cu_{II}$	1,81; 2,34; 1,92
	$1 O_B$ ; $1 O_C$ ; $1 OH$	2,67; 2,67; 2,86
	$1 O_C$ ; $2 O_D$ ; $1 O_B$	2,92; 2,97; 3,30
	$1 OH$ ; $1 O_B$ ; $1 OH$	2,85; 2,99; 3,25

Die Unterschiede in den Entfernungen  $As - O$  sind verhältnismäßig recht groß. Die kleineren Werte sind noch kleiner als die von Kokkoros gefundenen in Adamin, wobei auch schon diese im Verhältnis zu den, in anderen Strukturen gefundenen, Werten für  $As - O$  ziemlich klein sind. Der Abstand  $As - O$  ist nämlich im Adamin (Kokkoros l. c.) 1,59 und 1,81 Å, in  $AlAsO_4$  (Machatschki 10) 1,66, in  $BAsO_4$  (Schulze 11) 1,66, in Berzeliit (Machatschki 12) 1,68, in  $YAsO_4$  (Strada 13) 1,73, in Durangit (Kokkoros 18) 1,68.

Der Abstand  $Cu - O$ , dessen kleinster Wert in der pseudotrigonalen Pyramide mit 1,92 Å erscheint, paßt in die bis jetzt beobachteten Abstände  $Cu - O$  recht gut hinein. So ist z. B. der genannte Abstand in Tenorit 1,95, allerdings ist das eine Viererkoordination des Sauerstoffes

in einem ebenen Rechteck um  $\text{Cu}$  (Tunnel 14). In Sechserkoordination ist  $\text{Cu}$  beobachtet in  $\text{CuFeO}_2$  (Soller 15) mit dem Abstand  $\text{Cu}-\text{O} = 1,98 \text{ \AA}$ .

Die »Kanten« der einzelnen Baumotive sind im folgenden zur Übersicht zusammengestellt.

$\text{AsO}_4$ -Tetraeder: 2,67; 2,43; 2,66; 2,97.

Oktaeder um  $\text{Cu}$ : 2,59; 3,01; 2,98; 3,25; 3,30; 2,85; 2,98.

Pseudotrigonale Bipyramide um  $\text{Cu}$ : 2,97; 3,59; 2,78; 2,87; 2,83; 2,92.

Ein wesentliches Ergebnis der Strukturbestimmung ist es, daß man die Achsen  $X$  und  $Y$  vertauschen muß, um eine Übereinstimmung mit der Andalusit- bzw. Adaminstruktur zu erzielen. Daß diese Übereinstimmung dann tatsächlich sehr eng ist, geht aus der Tabelle III hervor. Daher sind nun auch die kristallographischen Daten zu verändern. Das Achsenverhältnis, das bis jetzt, nach der alten Aufstellung, Geltung hatte, war etwa folgendes (sehr weit auseinandergehende Angaben, wohl wegen der schlechten Beschaffenheit der Flächen):  $a:b:c = 0,93961:1:0,672606$  nach Hillebrandt und Washington (16). Entsprechend dieser alten Aufstellung bestimmte ich auch in meinem Vorbericht die Achsenlagen mit  $a = 8,20 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,62 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,94 \text{ \AA}$  und errechnete daraus ein kristallographisches Achsenverhältnis mit  $a:b:c = 0,951:1:0,689$ . Auf Grund der röntgenographischen Erfahrungen ist nun die Länge der Kanten des Elementarkörpers folgendermaßen zu schreiben:

$$a = 8,62 \text{ \AA} \quad b = 8,20 \text{ \AA} \quad c = 5,94 \text{ \AA}$$

Daraus errechnet sich das Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 1,05:1:0,724.$$

Das Achsenverhältnis, das Hillebrand (l. c.) angibt, ist umgerechnet für die neue Aufstellung:  $a:b:c = 1,064:1:0,716$ . Das Goldschmidtsche Achsenverhältnis (17) ergibt für die neue Aufstellung:  $a:b:c = 1,054:1:0,718$ .

Die Indizes der bis jetzt beobachteten Flächen (17, 16) sind natürlich auch abzuändern und zwar nach folgender Tabelle V.

Tabelle V.

Buchstabe	alter Index	neuer Index	Buchstabe	alter Index	neuer Index
$a \leftarrow b$	010	400	$e$	011	401
$b \leftarrow a$	400	010	$s$	034	304
$c$	001	001	$d$	025	205
$m$	110	110	$v$	101	011
$f$	013	403	$p$	111	111

Mit der Vertauschung der Achsen lassen sich auch die physikalischen Eigenschaften besser mit Adamin vergleichen. Es seien noch einmal Adamin und Olivenit mit ihren Eigenschaften einander gegenübergestellt (vgl. Kokkoros 3), allerdings jetzt mit den vertauschten Achsen bei Olivenit.

Tabelle VI.

Adamin $Zn_3(OH)AsO_4$	Olivenit $Cu_3(OH)AsO_4$	
0,9770 : 1 : 0,7124	1,05 : 1 : 0,724	Achsenverh.
$a = 8,31 \text{ \AA}$	$a = 8,62 \text{ \AA}$	Größe der Zelle
$b = 8,51 \text{ \AA}$	$b = 8,20 \text{ \AA}$	
$c = 6,06 \text{ \AA}$	$c = 5,94 \text{ \AA}$	
$3\frac{1}{2}$	3	Härte
(101) sehr gut	(101) unvoll-	Spaltung
	(110) kommen }	
(001)	(001)	Opt. Achsenebene
$n_\gamma = b$	$n_\gamma = b$	Spitze Bisec.
+ (auch -)	+ (auch -)	Opt. Charakter
1,708	1,772	$n_\alpha$
1,734	1,810	$n_\beta$
1,758	1,863	$n_\gamma$

Man sieht, daß durch diese Achsenvertauschung eine wesentlich bessere Übereinstimmung der Eigenschaften gegenüber Adamin zu erkennen ist, als sie in der Tabelle bei Kokkoros noch nach der alten Aufstellung ersichtlich ist. So ist die Übereinstimmung in den Achsenverhältnissen nicht wesentlich anders wegen des pseudotrigonalen Typus. Aber die Spaltbarkeit läßt viel bessere Analogien erkennen: jetzt bei beiden Mineralien (101) als Spaltfläche. Ferner ist auch jetzt die optische Orientierung gleich. Der Vergleich mit Libethenit und Andalusit ist schon von Kokkoros (3) durchgeführt und braucht hier nicht mehr wiederholt werden.

Eine Projektion auf (001) zeigt die Verteilung der Atome (Figur).

Alle Ergebnisse zusammengekommen lassen erkennen, daß die Struktur des Olivenites sich, unter der Voraussetzung der Vertauschung von X und Y, ohne weiteres auf die Struktur des Andalusites bzw. Adamins beziehen läßt und daß die von mir ausgesprochene Vermutung, Olivenit könnte der Raumgruppe  $D_{2h}^1$  angehören (1), nicht zutrifft. Außerdem sind in der Tabelle über die Pulveraufnahmen in dieser Arbeit (1) einige Linien zu vervollständigen, die durch das Zusammenfallen von mehr Reflexen zustandekommen, als in dieser Tabelle angegeben ist. Damals war mir eben die wirkliche Stärke der Reflexe nicht bekannt,



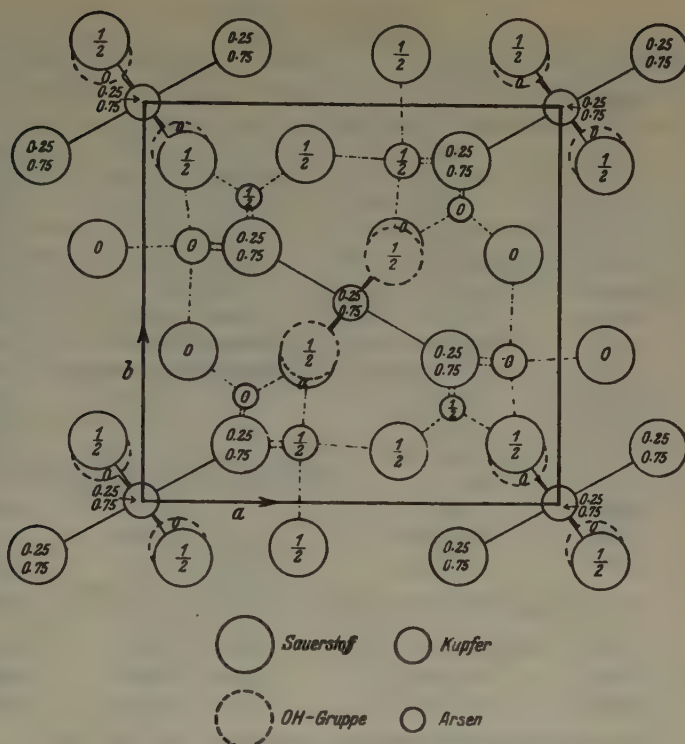


Fig. 1.

sondern diese wurde nur aus den Drehaufnahmen ungefähr entnommen. Da aber auch noch ein Druckfehler unterlaufen ist, nämlich (044) statt (004), und die Indizes abzuändern sind, sei hier nochmals die Tabelle in vereinfachter Form wiedergegeben (siehe umstehende Tabelle VII).

### Zusammenfassung.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung an Olivenit ist folgendes: die kristallographische Aufstellung ist gegenüber der bis jetzt üblichen in der Weise zu ändern, daß die X- und Y-Richtung vertauscht wird, das neue Achsenverhältnis ist  $a : b : c = 1,05 : 1 : 0,724$ , die Größen der Elementarzelle sind  $a = 8,62 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,94 \text{ \AA}$ , die Raumgruppe ist  $D_{2h}^{12}$ , im Elementarkörper sind vier Formeleinheiten der Formel  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{AsO}_4)$ . Die Struktur ist der von Andalusit bzw. Adamin analog mit  $[\text{AsO}_4]$  in deformierten Tetraedern, Baugruppen von  $[\text{CuO}_4(\text{OH})]$  in Form einer »pseudotrigonalen Bipyramide« und Baugruppen von

Tabelle VII.

Stärke beob.	$\sin^2 \theta$ beob.	Index neu	$\sin^2 \theta$ ber.	Mittel der ber. $\sin^2 \theta$
2	0,0166	110	0,0167	0,0167
3	0,0250	011, 101	0,0255, 0,0246	0,0250
2	0,0333	111	0,0334	0,0334
1	0,0407	210	0,0406	0,0406
4	0,0670	002, 220	0,0670, 0,0670	0,0670
1	0,0805	310	0,0804	0,0804
2	0,0838	112, 221	0,0837, 0,0837	0,0837
$\frac{1}{2}$ ?	0,0873	130, 301	0,0871, 0,0883	0,0877
4	0,0975	031, 311, 202	0,0959, 0,0971, 0,0988	0,0973
4	0,1031	022, 131	0,1022, 0,1038	0,1030
2	0,1079	212*)	0,1076	0,1076
1?	0,1684	331, 113, 141	0,1675, 0,1675, 0,1654	0,1668
$\frac{1}{2}$ ?	0,1777	232, 322	0,1780, 0,1738	0,1759
1?	0,1949	402	0,1943	0,1943
$\frac{1}{2}$ ?	0,2089	042, 510**)	0,2078, 0,2078	0,2078
1?	0,2180	332, 223	0,2178, 0,2178	0,2178
3	0,2308	422, 033, 313, 150, 341	{ 0,2295, 0,2300, 0,2312, } 0,2279, 0,2291	0,2296
5	0,2395	242, 133, (151)***)		0,2388
5	0,2681	440, 004	0,2681, 0,2681	0,2681
1	0,3229	620, 243	0,3217, 0,3234	0,3225

\*) Sehr schwach könnten noch dazu beitragen: (122) und (230).

\*\*) (430) ist viel zu schwach.

\*\*\*) (151) wahrscheinlich als schwacher Schimmer hinter der starken Linie.

$[CuO_4(OH)_2]$  in deformierten Oktaedern. Durch die Vertauschung der X- und Y-Richtung lassen sich einige physikalische Eigenschaften des Olivenites besser mit denen des Adamines vergleichen.

Ob der Eintritt des Kupfers in die Struktur die Ursache darstellt für die Veränderung der Achsenlängen, läßt sich wohl durch eine Strukturbestimmung an Libethenit überprüfen, die dann entscheidet, ob an Libethenit die Verhältnisse ebenso liegen wie an Olivenit.

Für die Anleitung zu dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. F. Machatschki, Tübingen, meinen Dank aussprechen.

#### Literatur.

1. H. Heritsch, Z. Kristallogr. **98** (1937) 351.
2. H. Strunz, Z. Kristallogr. **94** (1936) 60.
3. P. Kokkoros, Z. Kristallogr. **96** (1937) 417.
4. E. Brandenberger, Z. Kristallogr. **97** (1937) 476.
5. J. S. Hey und W. H. Taylor, Z. Kristallogr. **80** (1931) 428.

6. W. H. Taylor, Z. Kristallogr. **71** (1929) 205.
7. M. Pestemer und G. Schmidt, S.-B. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. **145** (1936) Heft 10.
8. Internationale Tabellen zur Bestimmung der Kristallstruktur Bd. II.
9. L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1010.
10. F. Machatschki, Z. Kristallogr. **94** (1936) 222.
11. G. E. R. Schulze, Zit. in Strukturber. III, S. 426 bzw. S. 93.
12. F. Machatschki, Z. Kristallogr. **90** (1935) 44.
13. M. Strada, G. Schwendimann, Zit. in Strukturber. III, S. 429 bzw. S. 91.
14. G. Tunnel, E. Posnjak, C. S. Ksanda, Z. Kristallogr. **90** (1935) 120.
15. W. Soller, A. J. Thompson, Zit. in Strukturber. III, S. 392 bzw. S. 75.
16. Hintze, Handb. d. Mineral. Bd. **1**, IV, **1**, S. 651.
17. V. Goldschmidt, Atlas der Kristallformen VI (1920).
18. P. Kokkoros, Z. Kristallogr. **99** (1938) 38.

Graz, Mai 1938.

Eingegangen den 23. Mai 1938.

---

## The Crystal Structure of $\text{Co}_2\text{Al}_5$ .

By A. J. Bradley, D. Sc., Royal Society Warren Research Fellow  
and C. S. Cheng, M. Sc.

According to Gwyer(1), the cobalt-aluminium alloys form a compound with the formula  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ . Alloys made up to this composition give an X-ray powder photograph different from those of other  $\text{Co-Al}$  alloys (2). We have succeeded in solving the structure, which appears to be of a novel type, and presents some interesting features.

### The Unit Cell and Space Group.

The X-ray powder photograph gave a hexagonal unit cell of dimensions  $c = 7.593_2 \text{ \AA}$ ,  $a = 7.656_0 \text{ \AA}$ . The density being 4.14, there are 28 atoms per unit cell. In agreement with the formula  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ , 8 atoms are cobalt and 20 atoms aluminium.

The reflections are consistent with the space group  $D_{6h}^4 - C6/mmc$ . There are groups of 12, 6 and 2 aluminium atoms and 6 and 2 cobalt atoms.

### Atomic Co-ordinates and Interatomic Distances.

The atomic co-ordinates are:—

- (a) 2 Al:— 000;  $00\frac{1}{2}$ .  
 (b) 2 Co:—  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$ .  
 (c) 6 Co:—  $2u, u, \frac{3}{4}; \bar{u}, 2\bar{u}, \frac{3}{4}; \bar{u}, u, \frac{3}{4}; 2\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{4}; u, 2u, \frac{1}{4}; u, \bar{u}, \frac{1}{4}$ .  
 (d) 6 Al:—  $2v, v, \frac{3}{4}; \bar{v}, 2\bar{v}, \frac{3}{4}; \bar{v}, v, \frac{3}{4}; 2\bar{v}, \bar{v}, \frac{1}{4}; v, 2v, \frac{1}{4}; v, \bar{v}, \frac{1}{4}$ .  
 (e) 12 Al:—  $2x, x, z; \bar{x}, 2\bar{x}, z; \bar{x}, x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}+z; x, 2x, \frac{1}{2}+z; x, \bar{x}, \frac{1}{2}+z; 2x, x, \frac{1}{2}-z; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}-z; \bar{x}, x, \frac{1}{2}-z; 2\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}; x, 2x, \bar{z}; x, \bar{x}, \bar{z}$ .

Where  $u = 0.128$

$v = 0.467$

$x = 0.196$

$z = 0.061$

The interatomic distances are given in Table I.

Table I. Interatomic Distances in  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ .

Type of Atom	No. of Neighbours	Type of Neighbours	Distances $\text{\AA}$
Al a	6	Al e	2.62
	6	Co c	2.54
Al d	4	Al e	2.74
	4	Al e	2.97



Table I. (Continuation.)

Type of Atom	No. of Neighbours	Type of Neighbours	Distances Å
<i>Al d</i>	1	<i>Co b</i>	2.63
	2	<i>Co c</i>	2.41
<i>Al e</i>	1	<i>Al a</i>	2.62
	2	<i>Al d</i>	2.74
	2	<i>Al d</i>	2.97
	2	<i>Al e</i>	2.74
	1	<i>Al e</i>	2.87
	1	<i>Co b</i>	2.33
<i>Co b</i>	1	<i>Co c</i>	2.53
	3	<i>Al d</i>	2.63
	6	<i>Al e</i>	2.33
<i>Co c</i>	2	<i>Al a</i>	2.54
	2	<i>Al d</i>	2.41
	2	<i>Al e</i>	2.53

## Description of the Structure.

The structure is shown in Figs. 1, 2 and 3. Fig. 1 is a projection in the direction of the hexagonal axis, the heights of the atoms being indicated by figures. Cobalt atoms are distinguished from aluminium by their smaller size. Two aluminium atoms (*a*) per unit cell, stand above each other on hexagonal axes. These are at levels 0 and  $\frac{1}{2}$  and are surrounded by six cobalt atoms (*c*) at levels  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$ . A group of six aluminium atoms (*d*) also stands at these levels. A cobalt atom is placed at the centre of each triangle on a three-fold axis (*b*). There are two such positions per unit cell one being at  $\frac{1}{4}$ , the other  $\frac{3}{4}$ . Each of these two atoms is surrounded by six aluminium atoms (*e*), three being at a higher level and three at a lower level than the central cobalt atom.

In Figs. 2 a and b atoms at different levels are separated. In the former are included atoms at or near 0 and  $\frac{1}{2}$ . The atoms at these levels are all aluminium, two being at cell corners (*a*) and twelve on vertical symmetry planes (*e*). The latter are displaced from levels 0 and  $\frac{1}{2}$  by about  $\frac{1}{16}$  of the cell height. Alternate atoms are displaced upwards and downwards, so that the structure consists of puckered hexagonal rings. Each ring is separated from its neighbours by distances greater than normal interatomic distances, being held apart by diagonal contacts with atoms at other levels. The interatomic distances round the edges of the puckered hexagon are 2.74 Å, while those to the central atom are 2.64 Å. This is smaller than the distance *Al-Al* in the pure metal (2.87 Å).

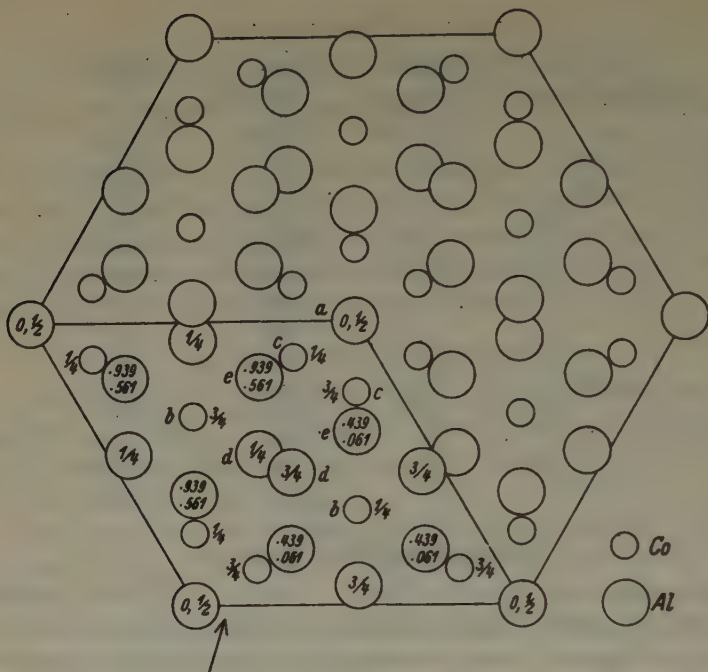


Fig. 1.

Midway between the hexagonal rings are the sheets of atoms at levels  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$  pictured in Fig. 2b. Actually, this diagram shows only one of these levels; the other is got by rotation through  $60^\circ$ . The aluminium atoms form a triangle, the edges of which are  $3.07 \text{ \AA}$ . This is

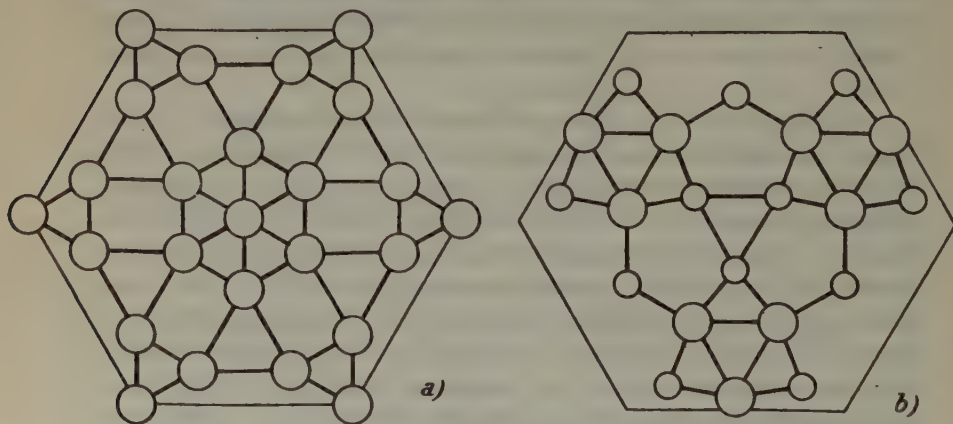


Fig. 2.

too big to be a genuine interatomic distance, the atoms being forced apart by neighbours at other levels. They are, however, in contact with cobalt atoms in the same level.

The contacts are best seen from the perspective drawing (Fig. 3). The direction of vision is shown by the arrow in Fig. 1, and the corresponding unit cell is there outlined. The six neighbours of the cobalt atoms are easily visible in the case of the *b* atoms. Here the *e* atoms are only 2.33 Å distant, against 2.47 Å in  $\text{CoAl}$  where, however, there are eight aluminium neighbours for each cobalt atom. The neighbours

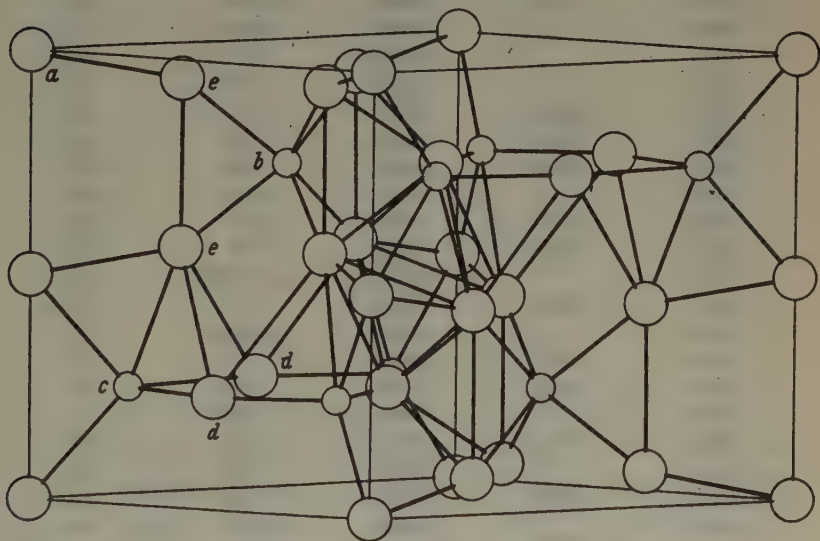


Fig. 3.

of the other cobalt atoms are less easily visible. The *c* atom on the left of Fig. 3 is shown with only five bonds, the remaining aluminium neighbour being outside the unit cell. Here the distances are somewhat bigger the shortest being 2.41 Å, and the others 2.53 and 2.54 Å.

All the distances between pairs of aluminium atoms are greater than the distances between aluminium and cobalt. They vary considerably, the smallest being 2.62 Å between *a* and *e* atoms. All other aluminium distances are considerably bigger. The only vertical contacts in the structure are between pairs of aluminium atoms of the *e* type. These distances are 2.87 Å, which is very nearly the value (2.86 Å) of the interatomic distances in pure aluminium.

Table IIa.  $\text{Co}_3\text{Al}_5$ -Powder Photographs.

$hkl$	$\sin^2 \theta (\alpha_1)$ observed	$\sin^2 \theta (\alpha_1)$ calculated	$F$ observed	$F$ calculated
1010	.0211	.0212	31	30
1011	.0375	.0374	17	20
1120		.0637	absent	0
0002	.0647	.0647	98	107
2020	.0849	.0849	46	42
1012		.0860	absent	8
2021	.1011	.1011	75	71
1122		.1284	absent	11
2130		.1486	absent	5
2022		.1496	absent	10
2131		.1648	absent	8
1013	.1668	.1669	35	33
3030	.1908	.1910	52	53
3031	.2073	.2072	134	127
2132		.2133	102	104
2023	.2307	.2306	131	147
2240	.2548	.2547	158	159
3032		.2558	(near 2240)	31
0004	.2594	.2589	142	173
3140		.2759	absent	7
1014	.2803	.2802	22	21
3141	.2924	.2921	42	45
2133		.2942	absent	2
2242	.3197	.3194	24	24
1124		.3226	16	19
3033	.3369	.3367	43	43
4040	.3402	.3396	21	22
3142		.3407	12	13
2024		.3438	absent	7
4041	.3560	.3558	12	15
3250		.4033		
4042	.4042	.4043	23	25
2134	.4075	.4075	26	31
3251		.4195		
3143	.4215	.4216	29	32
1015	.4257	.4258	23	29
4150	.4458	.4457	21	22
3034		.4500	11	11
4151		.4619	51	50
3252		.4680	41	36
4043		.4853	65	60
2025		.4895	absent	13
4152		.5105	absent	11
2244		.5136	74	76



Table IIa. (Continuation.)

$hkl$	$\sin^2 \theta (\alpha_1)$ observed	$\sin^2 \theta (\alpha_1)$ calculated	$F$ observed	$F$ calculated
5050		.5306	19	18
3144		.5349	absent	4
5051		.5468	absent	4
3253		.5489	45	46
2135		.5532	absent	7
3360	.5730	.5731	125	113
0006		.5826	119	139
4153		.5914	absent	9
4260		.5943	absent	7
5052	.5953	{ .5954 .5956 }	140	148
3035				
4044		.5985	absent	5
1016		.6039	absent	7
4261		.6105	absent	9
3362	.6378	.6378	47	50
1126		.6463	13	15
5160		{ .6580 .6590 }	11	13
4262				
3254		.6622	30	31
2026		.6675	29	30

Table IIb.

$hkl$	$\sin^2 \theta (\alpha_1)$ observed	$\sin^2 \theta (\alpha_1)$ calculated	$\sin^2 \theta (\alpha_2)$ observed	$\sin^2 \theta (\alpha_2)$ calculated	$F$ observed	$F$ calculated
5161	.6744	.6742	.6770	.6769	35	36
5053		.6763		.6791	absent	4
3145	.6806	.6805	.6832	.6833	28	31
4154	.7048	.7047	.7075	.7075	20	23
5162	.7226	.7227	.7255	.7257	27	26
2136	.7315	.7312	.7341	.7342	22	22
4263	.7400	.7400	.7429	.7430	20	22
4045		.7442		.7472	11	7
6060		.7641		.7672	20	24
3056	.7738	.7737	.7765	.7768	39	39
6061	.7805	.7803	.7835	.7835	55	46
4370		.7852		.7884	25	24
5054	.7895	.7896	.7927	.7928	33	31
4371		.8014		.8047	57	54
5163	.8036	.8036	(.8073)	.8069		
3255	(.8073)	.8079	.8107	.8112	28	28
1017		.8143		.8176	11	9
5270	.8278	.8278	(.8318)	.8312	28	25

Table IIb. (Continuation.)

$hkl$	$\sin^2 \theta (\alpha_1)$		$\sin^2 \theta (\alpha_2)$		$F$	
	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated
6062		.8288	(.8318)	.8322	72	71
3364	(.8318)	.8320	.8352	.8354		
2246	.8374	.8373	.8407	.8407	54	58
5271	.8439	.8440	.8472	.8474	60	54
4372	.8504	.8500	.8536	.8534	67	67
4155		.8503		.8538		
4264		.8532		.8567		
3146		.8586		.8621	17	16
2027	.8778	.8779	.8815	.8815	55	56
5272		.8925		.8962	absent	11
6063	.9101	.9098	.9131	.9135	18	21
6170	.9131	.9127		.9164	12	11
5164		.9169		.9207	absent	0
4046	.9224	.9222		.9260	20	23
6171		.9289	(.9322)	.9327	8	13
4373	(.9322)	.9309			8	9
5055		.9352			absent	1
2137		.9416			absent	3
3037	.9840	.9841			not measured	32

### Proof of the Structure.

The structure was obtained from a powder photograph taken in a camera of 19 cms. diameter using  $FeK_\alpha$  radiation. Although the pattern was complicated, the low order reflections were well resolved and could be fitted to a hexagonal unit cell. Table II gives the details of spacings and  $F$  values.

The space group was found from the missing spectra,  $hh\bar{2}hl$  where  $l$  is odd. Five possible space-groups satisfy this condition but only  $C6/mmc$  possesses holohedral symmetry. Since the structure based on this space-group satisfies the requirements of the data there is no reason to assume a space group of lower symmetry.

The parameters were found by the use of structure factor graphs (3) (4) and figure fields (5). The first clue is the absence of 1120 and the strength of 2240 and 3360. From these graphs approximate values were found for  $u$ ,  $v$  and  $x$  to satisfy the conditions. The value of  $z$  was roughly obtained from a comparison of 0002, 0004, and 0006. More accurate parameters were found by a comparison of all the observed and calculated intensities and checked by Fourier synthesis.

The atomic distribution was obtained by comparing calculated values of intensities with observed values for 1010, 2020 and other low

order reflections. The observed  $F$  values recorded in Table I are absolute values obtained by recording reflections from  $Co_2Al_5$  and from pure aluminium on the same film. The powders were not mixed as this is liable to introduce errors in the absorption correction (6). Instead the specimens were interchanged during the exposure, care being taken that the tube ran steadily the whole time. For the calculations the standard  $Al f$  values by James and Brindley were used (7). The  $Co f$  curve is lowered by the proximity of cobalt to the absorption edge. Allowance was made for this fact and the value was also adjusted to make some allowance for temperature factors.

### Summary.

The structure of  $Co_2Al_5$  was found from X-ray powder photographs with the help of structure factor graphs and figure fields. The unit cell is hexagonal,  $c = 7.593 \text{ \AA}$ ,  $a = 7.656 \text{ \AA}$ , and contains 8 cobalt atoms and 20 aluminium atoms. The space-group is  $D_{6h}^4$ ,  $C6/mmc$ . Perpendicular to the hexagonal axis, the atoms lie in or near four equidistant planes, each containing seven atoms. One of these atoms lies on a three fold axis, the other six being grouped around in a symmetrical fashion.

### Acknowledgments.

We are grateful to Professor W. L. Bragg, F.R.S. for his helpful interest in the work which was carried out in the Physical Laboratories of the University of Manchester. Assistance with the Fourier synthesis was given by H. Lipson, and H. Hirst.

### References.

1. A. G. C. Gwyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **57** (1908) 140.
2. A. J. Bradley and G. C. Seager (in the press).
3. W. L. Bragg, *Nature* **138** (1936) 362.
4. W. L. Bragg and H. Lipson, *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 323.
5. C. A. Beevers and H. Lipson, *Proc. phys. Soc.* **50** (1938) 275.
6. A. J. Bradley, *Proc. phys. Soc.* **47** (1935) 879.
7. R. W. James and G. W. Brindley, *Philos. Mag.* **12** (1932) 81.

Received 30 May 1938.

## Etch Figures of Quartz.

By W. L. Bond,  
Bell Telephone Laboratories, Inc., New York.

There have appeared in the literature from time to time, pictures of etch patterns of quartz, the pictures being of etch figures on the prism faces  $m$ , the rhombohedral faces  $r$  and  $z$  and occasionally on the bipyramidal faces  $s$ .

In order to exhaust the practical possibilities of etch pattern shapes it was decided to study an etched spherical surface and record all the distinct patterns.

A hollow section of right hand quartz, slightly less than a hemisphere, with the inside polished and the outside ground with 400 carborundum was etched for about an hour in commercial hydrofluoric acid, the polished interior being protected with paraffin. As the  $c$  or optic axis was near the edge the symmetry of quartz allows the whole sphere to be represented on this piece.

The "sphere" was mounted on a two circle mount and the surface scanned under the microscope, the boundaries of regions of distinctive patterns being charted on a net, and a picture taken of each such pattern at a magnification of 70 diameters. These patterns are shown in the 36 pictures, Fig. 1—36.

Finally a new set of coordinate lines was drawn to make a stereographic projection with angles of longitude from a binary or electric axis and latitude from the optic axis, Fig. 37 shows this stereographic projection and how this is oriented with respect to a natural crystal. The numbers in the regions refer to the photograph numbers; the arrows indicate the direction of the length of the picture, the top being towards the arrow head. To fix the orientation system a "plan" of an idealized quartz crystal is drawn and the derivation of the stereographic projection is indicated. The projection plane is parallel to the front prism face. The edges carrying the  $x$  and  $s$  faces give negative piezoelectric charges on compression and so the  $x$ -axes are drawn toward them.

Some of the regions have very sharp boundaries (as can be seen by the ridges that form on an etched sphere) while some boundaries are transitional. Most of the vacant area is almost smooth and void of detail, some parts have a little detail but no distinctive pattern.



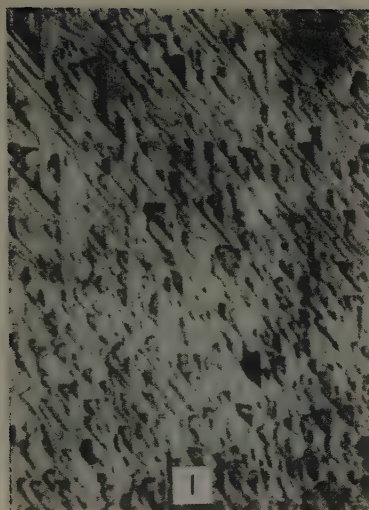


Fig. 1.

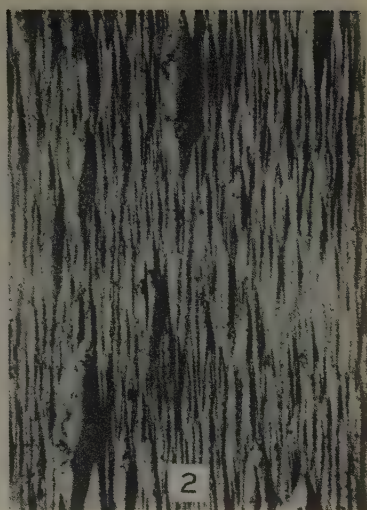


Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

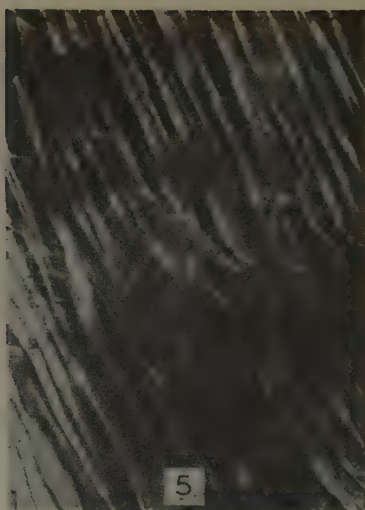


Fig. 5.

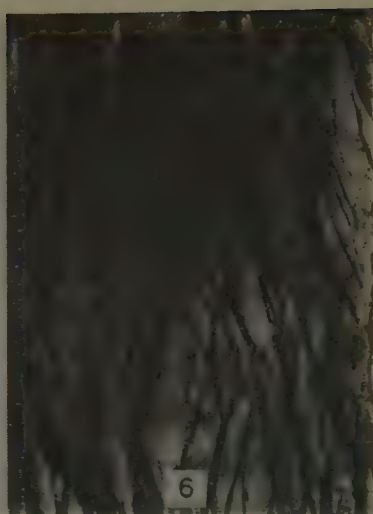


Fig. 6.



Fig. 7.

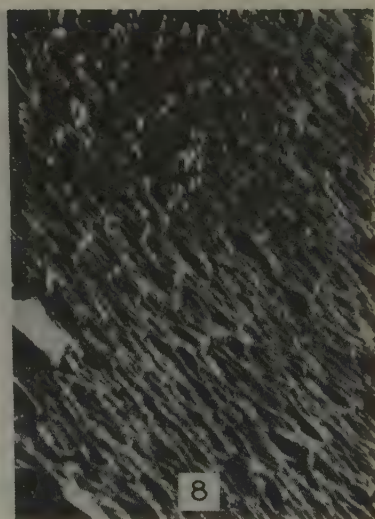


Fig. 8.

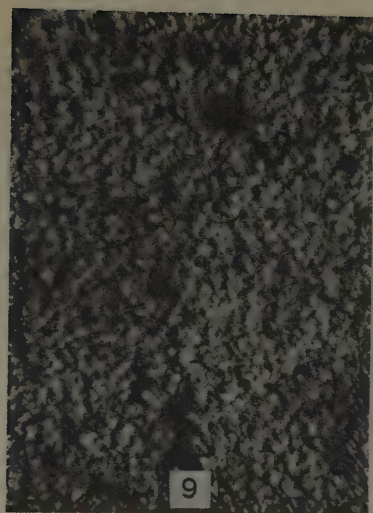


Fig. 9.

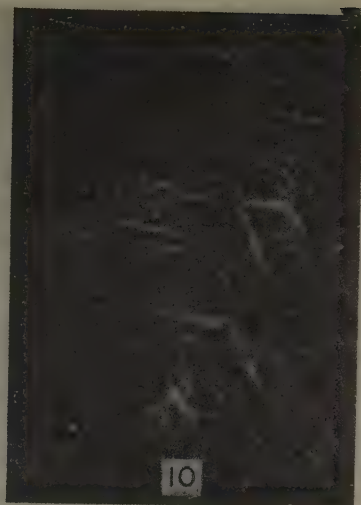


Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.





Fig. 13.

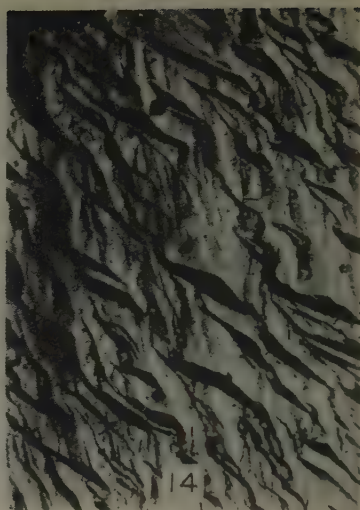


Fig. 14.

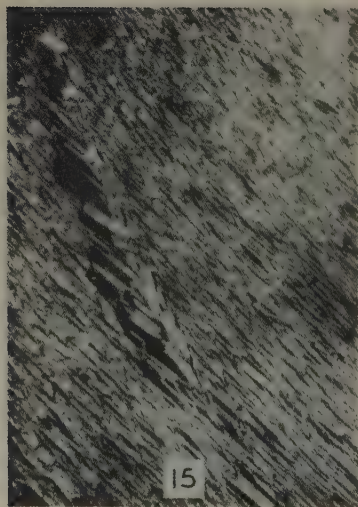


Fig. 15.

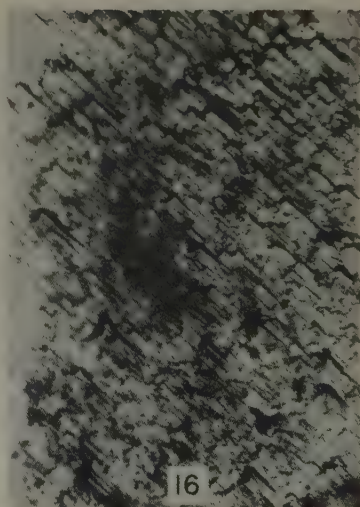


Fig. 16.



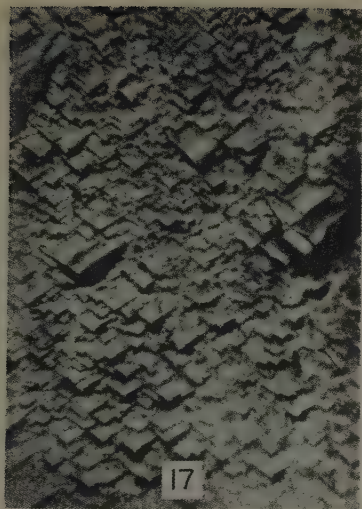


Fig. 17.



Fig. 18.

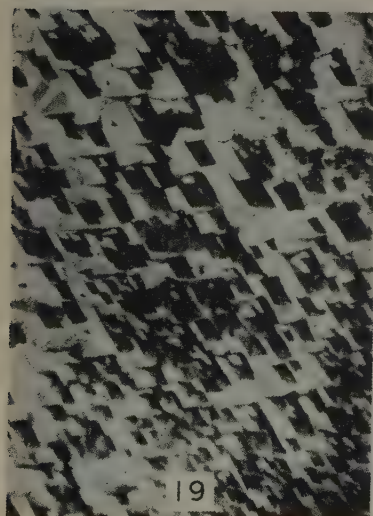


Fig. 19.

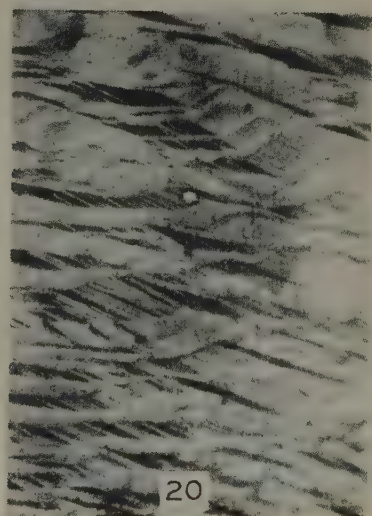


Fig. 20.

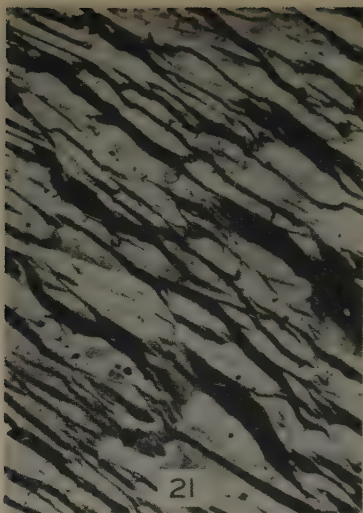


Fig. 21.

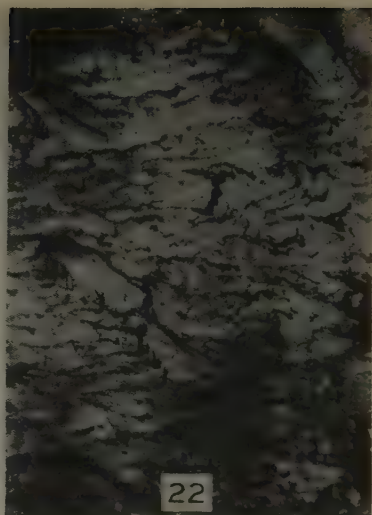


Fig. 22.

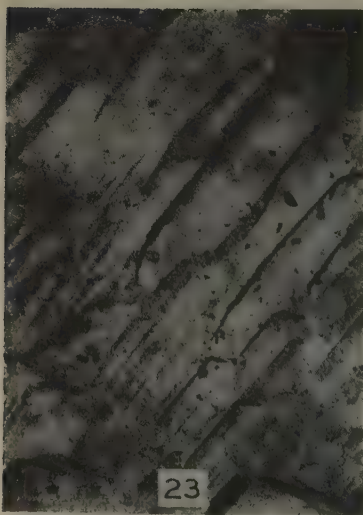


Fig. 23.

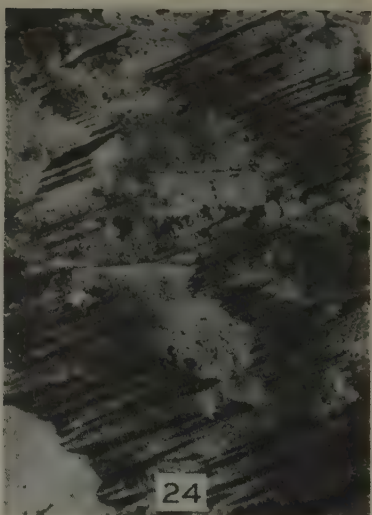


Fig. 24.



Fig. 25.



Fig. 26.



Fig. 27.

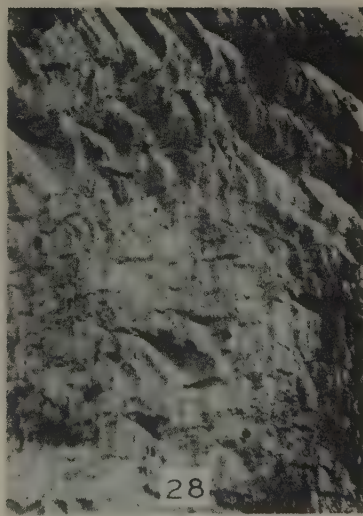


Fig. 28.



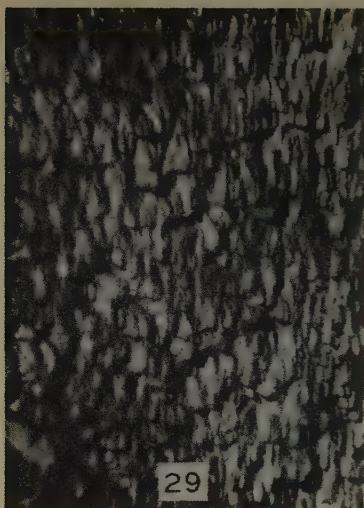


Fig. 29.

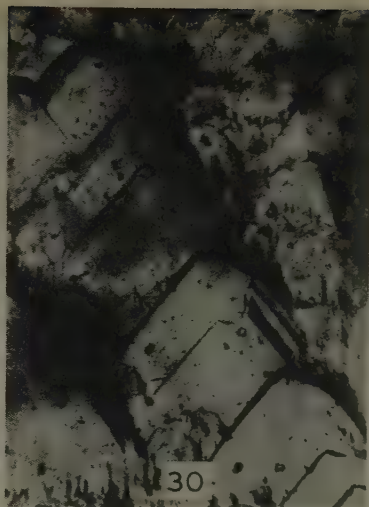


Fig. 30.

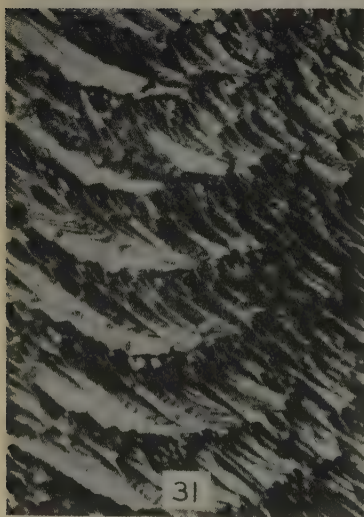


Fig. 31.

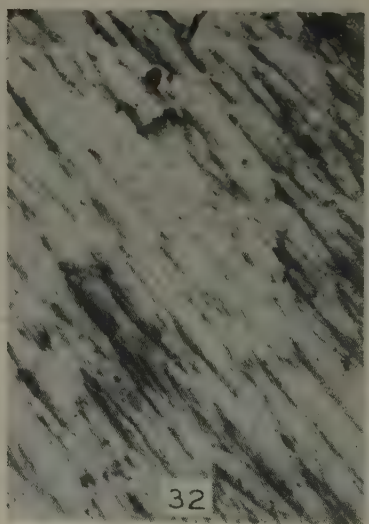


Fig. 32.





Fig. 33.



Fig. 34.

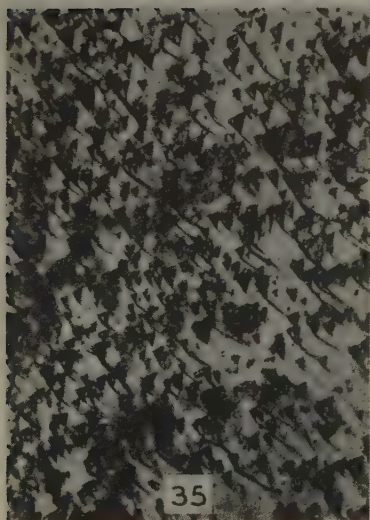


Fig. 35.

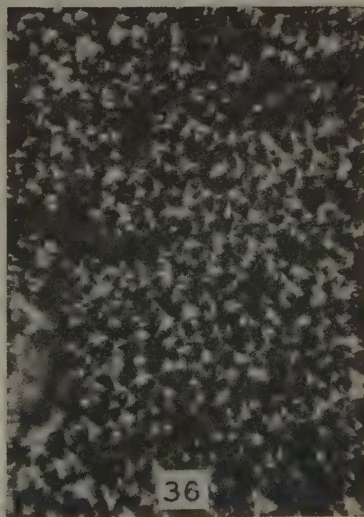


Fig. 36.

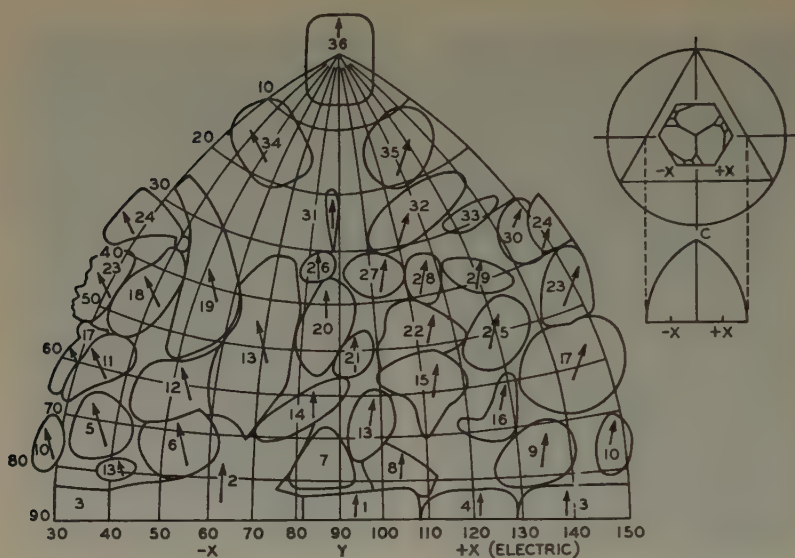


Fig. 37.

The pictures were taken with a 16 mm. microscope objective and a Zeiss Homal II. A simple converging lens served as a condenser and a 60 watt frosted bulb as a light source. It had been found that it was necessary to make the sphere hollow, otherwise the dispersion of quartz spoiled the illumination.

Received 24 April 1938.

# Magnetic Studies on Rhodochrosite, $MnCO_3$ .

By Prof. K. S. Krishnan and S. Banerjee,  
Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. Introduction.

The magnetic properties of the crystal rhodochrosite (dialogite, manganspar: composition  $MnCO_3$ ) have been studied in detail by Dupouy<sup>1)</sup> at different temperatures. The crystal is rhombohedral, and belongs to the calcite group. The two principal susceptibilities of the crystal, along the trigonal axis and perpendicular to it respectively, are found to fit well with the formulae  $K_{\parallel} = \frac{C}{T-70}$  and  $K_{\perp} = \frac{C}{T-53}$ , of the Weiss type;  $C$  has the same value in the two formulae, about  $387 \times 10^{-6}$  per gm. of the crystal. Though the magnetic behaviour of the crystal is thus of the usual type, there are some serious difficulties in explaining these results. Firstly, the observed value of  $C$ , viz.,  $387 \times 10^{-6}$  per gm., corresponds to a magnetic moment of 3.0 Weiss magnetons for the  $Mn^{2+}$  ion, which is very much lower than the theoretical value of 29.4 corresponding to the  ${}^6S_{5/2}$  state of  $Mn^{2+}$ . Further, some recent measurements by Sucksmith<sup>2)</sup> on artificially prepared pure  $MnCO_3$  do give a high susceptibility for the substance, viz.,  $96 \times 10^{-6}$  per gm. at room temperature, as compared with  $1.7 \times 10^{-6}$  obtained from the above data for rhodochrosite. Secondly, though the large values of 53 and 70 for the Curie temperature  $\theta$  are not improbable, in view of the great concentration of the  $Mn^{2+}$  ions in the crystal and the consequent large exchange interactions that may obtain between their electronic spin moments, yet they differ, both in magnitude and in sign, from the value estimated by Van Vleck and Penney<sup>3)</sup> from the temperature variation of the Verdet constant of the crystal<sup>4)</sup>; the latter value of  $\theta$  being of the order of  $-11^\circ$ . Thirdly, the observed magnetic anisotropy of the crystal, viz.  $\Delta K/K = 3(K_{\parallel} - K_{\perp})/(K_{\parallel} + 2K_{\perp}) = 7\%$  at room temperature, is much higher than that observed for the hydrated sulphates and selenates of manganese, for which the anisotropy is 0.06% only<sup>5)</sup>.

1) G. Dupouy, Ann. Physique 15 (1931) 495.

2) W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. London (A) 133 (1931) 179.

3) J. H. Van Vleck and W. G. Penney, Philos. Mag. (7) 17 (1934) 961.

4) J. Becquerel, W. J. de Haas and J. van den Handel, Leiden Comm. 218 (1931).

5) K. S. Krishnan and S. Banerjee, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) 235 (1936) 343.

The magnetic properties of manganous salts, and in particular their anisotropies, are of interest theoretically. Since the  $Mn^{2+}$  ions are in the  $S$  state, the mechanism which is responsible for their anisotropy in the crystals, namely the feeble Stark-splitting of their  $S$  levels under the action of the strong and asymmetric crystalline electric fields, is also the mechanism which determines the thermal behaviour of these crystals in the neighbourhood of the absolute zero of temperature<sup>1</sup>). Unlike the other manganous salts studied by us earlier for their anisotropy, rhodochrosite has a simple structure, and the distribution of the negative charges surrounding the  $Mn^{2+}$  ions in the crystal, which determines the electric fields acting on these ions, is also known.

Recently we were able to obtain some well-developed, large, transparent crystals of rhodochrosite. In view of the discrepancies in the available magnetic data for the crystal, and the importance of the magnetic data, we have remeasured the magnetic anisotropy and the mean susceptibility with these crystals. We give below a short account of these magnetic studies.

## 2. The Chemical Purity of the Crystals.

Four different crystals were measured, and all of them, on analysis, were found to contain about 96%  $MnCO_3$  and 4% diamagnetic carbonates. The amount of  $FeCO_3$  present was separately estimated, and was found to be 0.036, 0.066, 0.144 and 0.241 per cent respectively in the four crystals. No ferric iron was detectable.

## 3. Measurements on Magnetic Susceptibility.

Since the volume susceptibility of the crystal is very large, about  $370 \times 10^{-6}$  per c. c., it was not possible to use the magnetic balancing method adopted by us in our measurements on other crystals; no balancing solution could be prepared having such a large susceptibility. The mean susceptibility of the crystal was therefore measured in the powder form by the well-known Föex-Forrer method<sup>2</sup>). As will be seen in the next section, the magnetic anisotropy of the crystal is quite feeble, about 0.1%, so that any tendency of the crystalline particles constituting the powder to orient in the magnetic field, will not appreciably affect the measurements.

We will give here only the final results of our measurements. The susceptibility of the powder was found to be  $100 \times 10^{-6}$  per gm. at  $28^\circ.4$  C., and was practically the same for all the four specimens.

1) See Note 5 on previous page 499.

2) G. Föex and R. Forrer, *J. Physique Radium* 7 (1926) 180.



After correcting for the 4% of diamagnetic carbonates present in the mineral, we obtain for pure rhodochrosite the value

$$K = 104 \times 10^{-6} \text{ per gm. at } 28^\circ.4 \text{ C.,}$$

as compared with  $96 \times 10^{-6}$  obtained by Sucksmith for the artificially prepared carbonate of manganese.

#### 4. Temperature Variation of the Susceptibility.

The above value of  $K$  corresponds to a gram molecular susceptibility of about  $12,000 \times 10^{-6}$  at  $28^\circ.4 \text{ C.}$  Though this high value is very satisfactory, it is still appreciably lower than that obtained for the hydrated double sulphates and double selenates of manganese, namely about  $14,000 \times 10^{-6}$  at room temperature. The lower value obtained for rhodochrosite may be due to two causes:

(1) A finite negative value of  $\theta$  in the Weiss formula  $K = C/(T - \theta)$ , i. e. an appreciable demagnetizing exchange interaction between the spin moments of the  $Mn^{2+}$  ions. In view of the large concentration of the  $Mn^{2+}$  ions in rhodochrosite a large exchange interaction is not improbable, and since the interaction it is a demagnetizing one in most non-ferromagnetic crystals, it may very well be so in rhodochrosite also. As we mentioned in the Introduction the observed temperature variation of the Verdet Constant of the crystal also requires a finite negative value of  $\theta$ , of the order of  $-11^\circ$ .

(2) An effective magnetic moment for the  $Mn^{2+}$  ion in the crystal which is actually short of the value corresponding to a spin angular momentum of  $5/2$ .

In order to decide between these two causes, we have made some measurements on the temperature variation of the susceptibility of the crystal. The results of these measurements are given in Table I.

Table I.

$T$	$K$ observed	$K$ corrected for diamagnetism $= \left( \frac{K}{0.960} + 0.4 \right)$	Susceptibility per gm. ion of $Mn^{2+}$ in the crystal
$301.5^\circ \text{ K}$	$100.1 \times 10^{-6}$	$104.6 \times 10^{-6}$	$12040 \times 10^{-6}$
378.5	80.0	83.7	9620
417.8	72.8	76.2	8760
459.3	67.2	70.4	8090
495.5	61.6	64.5	7410
531.8	58.5	61.3	7050

The second column in the table gives the observed susceptibility  $K$  of the crystal, per gm. This value is now corrected for (1) the 4% of diamagnetic carbonates present in the crystal, and (2) the diamagnetism of  $MnCO_3$  itself, which may be taken to be roughly  $-0.4 \times 10^{-6}$  per gm.; and the corrected value is entered in column 3. The last column gives the gram ionic susceptibility of  $Mn^{2+}$  in the crystal,  $\chi$ , obtained by multiplying the value entered in the previous column by the gram molecular weight of  $MnCO_3$ .

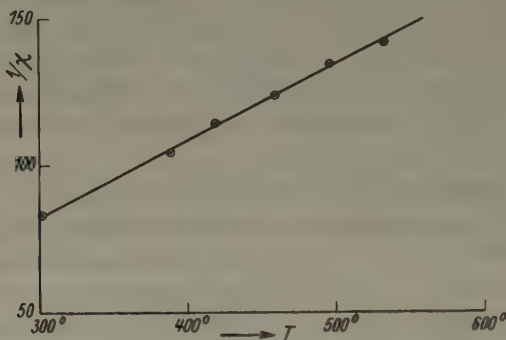


Fig. 1.

On plotting  $1/\chi$  against  $T$  (see Fig. 1) we find that the values lie nearly on a straight line, namely that defined by

$$\chi = \frac{3.81}{T + 13}.$$

The Curie constant of 3.81 per gm. ion of  $Mn^{2+}$  corresponds to a magnetic moment of 27.5 Weiss magnetons, as against the theoretical value of 29.4 for the free  $Mn^{2+}$  ion.

Since the temperature range in our measurements is not large, the values obtained here for  $\theta$  and for the magnetic moment of  $Mn^{2+}$  should be regarded as only approximate. We may, however, note with satisfaction that our value for  $\theta$ , namely  $-13^\circ$ , is practically the same as that deduced by Van Vleck and Penney from the temperature variation of the Verdet constant of the crystal, to which we referred in an earlier section.

### 5. Measurements on Magnetic Anisotropy.

The magnetic anisotropy of the crystal was measured by the same method that was adopted by us in our earlier measurements on manganous salts. The crystal is suspended in a uniform magnetic field, at the end of a calibrated quartz fibre. The upper end of the fibre is attached to a

graduated torsion-head. The torsion-head is first rotated suitably such that when the crystal takes up its equilibrium orientation in the magnetic field the torsion on the fibre is zero. As the torsion-head is rotated from this position by an angle  $\alpha$ , the crystal also will rotate in the same direction, but by a smaller angle  $\varphi$ . In our experiments  $\varphi$  is very much smaller than  $\alpha$ . Let  $\alpha_c$  be the value of  $\alpha$  when  $\varphi$  is equal to  $\pi/4$ . Now the couple acting on the crystal is a maximum. With a small further rotation of the torsion-head the crystal becomes unstable and suddenly spins round in the magnetic field. Experimentally, this property is made use of to determine  $\alpha_c$ , from which the anisotropy  $\Delta K$  of the crystal in the horizontal plane, per gm., is calculated with the help of the relation

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{m H^2}{c} \cdot \Delta K = \alpha_c - \pi/4,$$

where  $m$  is the mass of the crystal,  $H$  is the magnetic field, and  $c$  is the torsional constant of the fibre.

In deducing this expression it has been assumed that  $\alpha$  is much greater than  $\varphi$ , i. e.  $\alpha_c$  is much greater than  $\pi/4$ , which is the case in our experiments, since  $\alpha_c$  is always much more than one rotation. Since the expression is sometimes quoted unconditionally, we may give here the exact relation between  $\alpha_c$  and  $\Delta K$ . If  $\alpha_c$  is the observed critical angle of rotation of the torsion-head necessary to bring the crystal just to the unstable position, then the simple, but approximate, relation  $\lambda = \alpha_c - \pi/4$  should be replaced by the exact relation

$$\lambda = \frac{\alpha_c - \pi/4 - \sigma}{\cos 2\sigma},$$

where  $\lambda$  stands for  $\frac{1}{2} \frac{m H^2}{c} \cdot \Delta K$ , as before, and

$$\sin 2\sigma = \frac{1}{2\lambda}.$$

Experimentally  $\sigma$  is the extra angle, in excess of  $\varphi = \pi/4$ , over which the crystal rotates before becoming unstable.

When  $\alpha_c = 360^\circ$  the error involved in using the approximate formula for calculating  $\lambda$ , and thence  $\Delta K$ , is less than  $\frac{1}{2}\%$ , and for larger values of  $\alpha_c$  it is quite negligible. For small values of  $\alpha_c$  the error is large, and we have naturally to use the exact relation.

## 6. The Magnetic Anisotropy of Rhodochrosite.

In our previous measurements on the anisotropy of manganous salts we used the crystal in its natural form. Owing to its asymmetry in shape and the consequent asymmetry in the Lorentz-Poisson distribution

of induced magnetism on the surface of the crystal, there would be in general a disturbing couple acting on the crystal in any actual field, which rarely is perfectly homogeneous. This was eliminated by surrounding the crystal by an aqueous solution of manganous chloride or nitrate, adjusted to have the same volume susceptibility as the crystal; under these conditions the couple acting on the crystal is that due to its magnetic anisotropy alone. For rhodochrosite, however, it was not possible to do this, because of its very large volume susceptibility. We therefore cut a cylinder out of the crystal, with its axis perpendicular to one of the faces of the natural rhombohedron (for convenience in cutting), and the cylinder was suspended with its axis vertical. As an extra precaution to avoid the surface effects, the crystal cylinder was kept surrounded by a saturated aqueous solution of manganous nitrate.

In the magnetic field the crystal cylinder takes up an orientation such that the projection of the trigonal axis on the horizontal plane lies along the field; which shows that  $K_{\parallel} > K_{\perp}$ . The anisotropy  $\Delta K$  of the crystal in the horizontal plane (i. e. in the plane perpendicular to the axis of the cylinder), which is directly measured, will evidently be equal to  $(K_{\parallel} - K_{\perp}) \sin^2 \varrho$ , where  $\varrho$  is the angle which the axis of the cylinder makes with the trigonal axis. For our cylinder  $\varrho = 43^{\circ}.4$ .

In the measurement of the mean susceptibility of the crystal the presence of  $FeCO_3$  as a small impurity does not affect the results, since the susceptibilities of  $FeCO_3$  and  $MnCO_3$  are of comparable magnitude. In the measurement of the anisotropy, however, it has a serious disturbing effect; since  $FeCO_3$  has an anisotropy about 2500 times greater than that of  $MnCO_3$ . We have therefore studied in detail the dependence of the anisotropy of rhodochrosite on its iron content. The results are given in the following table.

Table II.

% $FeCO_3$	.036	.066	.144	.241
$(K_{\parallel} - K_{\perp}) \times 10^6$	.0288	.0506	.0689	.1126

We should mention here that in Dupouy's measurements also  $K_{\parallel} - K_{\perp}$  was measured directly, and it is gratifying that his values of  $K_{\parallel} - K_{\perp}$  are of the same magnitude as ours. For example his value  $K_{\parallel} - K_{\perp} = 0.107 \times 10^{-6}$  at room temperature ( $17^{\circ}.3 C.$ ) would correspond, according to our table, to about 0.22%  $FeCO_3$ , which is very reasonable. (No data are given in his paper for the iron content of his crystal.)

In addition to measuring  $K_{\parallel} - K_{\perp}$ , he measures  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  by comparing the forces acting on the crystal, shaped suitably, when it is pla-



ced in the same part of an inhomogeneous magnetic field, with its trigonal axis first along the field and then perpendicular to it. (Actual experimental data for  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  are not given in the paper.) From the values of  $K_{\parallel} - K_{\perp}$  and  $K_{\parallel}/K_{\perp}$ , those of  $K_{\parallel}$  and  $K_{\perp}$  separately are calculated.

As we have seen, his values for  $K_{\parallel} - K_{\perp}$  are of the proper magnitude. Hence the very low values which he obtains for  $K_{\parallel}$  and  $K_{\perp}$  separately must be due to the uncertainties in the measurement of  $K_{\parallel}/K_{\perp}$ , which are difficult to avoid since  $K_{\parallel}/K_{\perp}$  differs very little from unity.

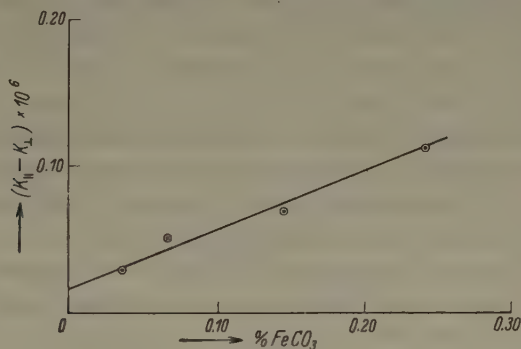


Fig. 2.

On plotting the values entered in Table II and extrapolating (see Fig. 2), we find (1) that when the iron content of the crystal is nothing its anisotropy should be about  $0.016 \times 10^{-6}$  per gram; and (2) from the slope of the curve that the anisotropy of  $FeCO_3$  present as impurity should roughly correspond to  $K_{\parallel} - K_{\perp} = 41 \times 10^{-6}$  per gram of  $FeCO_3$ .

Taking the latter result first, we may mention that it is of the same order of magnitude as the anisotropy of siderite  $FeCO_3$ , namely  $51 \times 10^{-6}$  per gm<sup>1</sup>). When we remember (1) that the highest concentration of  $FeCO_3$  in our crystals is only a quarter per cent, and is thus too small to give us any accurate value for the anisotropy of  $FeCO_3$ , and (2) that the anisotropy of  $FeCO_3$  present as impurity in  $MnCO_3$  may not actually be the same as that of pure  $FeCO_3$ , since the crystal fields acting on the  $Fe^{2+}$  ions in the two crystals may not be identical<sup>2</sup>), the value  $41 \times 10^{-6}$  obtained above may be considered to be quite satisfactory.

1) K. S. Krishnan, N. C. Chakravorty and S. Banerjee, *Philos. Trans. Roy. Soc. London (A)* **232** (1933) 99.

2) We are now studying the magnetic anisotropies of specimens of siderite containing large percentages of carbonates of the alkaline earths or of manganese, with a view to follow the progressive changes in the crystalline fields acting on the  $Fe^{2+}$  ions which might accompany the changes in the concentration of these ions.

In any case the precise value which we adopt for the anisotropy of  $FeCO_3$  will not appreciably affect the extrapolated value

$$K_{||} - K_{\perp} = 0.016 \times 10^{-6}$$

which we obtained above for rhodochrosite of zero iron content, and of composition 96%  $MnCO_3$  and 4% diamagnetic carbonates.

### 7. The Paramagnetic Anisotropy of the Crystal.

In order to obtain from the above result the paramagnetic anisotropy of the crystal, we have to apply a correction for the anisotropy of the  $CO_3$  group present in the crystal; the diamagnetic metallic ions may be presumed to be isotropic.

In a previous paper<sup>1)</sup> we have studied the magnetic anisotropies of several carbonates of the calcite and the aragonite series. In these crystals the  $CO_3$  groups are all oriented parallel to one another so that the observed anisotropy of the crystals, namely  $\chi_{||} - \chi_{\perp} = -5.0 \times 10^{-6}$  per gram molecule, will be practically that of the  $CO_3$  group.

The anisotropy of the  $CO_3$  groups in rhodochrosite will therefore be roughly equal to  $-5.0 \times 10^{-6}$  per gm. molec. of  $MnCO_3$  or  $-0.044 \times 10^{-6}$  per gm.

Applying the correction for this, and remembering that only 96% of our rhodochrosite is  $MnCO_3$ , we obtain for the paramagnetic anisotropy of pure rhodochrosite  $K_{||} - K_{\perp} = \frac{0.016 + 0.044}{0.96} \times 10^{-6}$ , or  $0.063 \times 10^{-6}$ , per gm. This would correspond to

$$\chi_{||} - \chi_{\perp} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ per gm. ion of } Mn^{2+}.$$

This value is practically the same as that obtained by us for the various manganous Tutton salts, namely  $7.7$  to  $8.3 \times 10^{-6}$ .

### 8. The Magnetic Anisotropy of the $Mn^{2+}$ -Ion in the Crystal.

As we mentioned in a previous section the paramagnetic anisotropy of a crystal arises from that of the paramagnetic ions in the crystal, and the anisotropy of the latter is due to the asymmetry of the crystalline electric fields acting on them. Now since the field acting on any given ion is determined by the distribution of the charged atoms immediately surrounding it, what we have called for brevity the anisotropy of the ion in the crystal is really that of the small group consisting of the paramagnetic ion and

1) K. S. Krishnan, B. C. Guha and S. Banerjee, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **231** (1932) 235.

the charged atoms immediately surrounding it. Now the unit cell of the crystal contains usually more than one such ion, and their surroundings will not in general be identical; i. e. the atomic groups, associated each with one paramagnetic ion, may not be similar, and even when they are, they may not be oriented parallel to one another. Thus the observed anisotropy of the crystal will not represent that of the individual paramagnetic ions, but will be less than the latter by an amount depending on the mutual inclinations of the groups associated severally with these ions.

In our previous work on the manganous Tutton salts, for want of information regarding the mutual orientations of the two paramagnetic groups present in the unit cell, we made the convenient assumption that the observed anisotropy of the crystal is really that of the ions; in other words that both the paramagnetic groups present in the unit cell are identical and are oriented parallel to one another.

In rhodochrosite, however, the crystal structure is known. There are two  $Mn^{2+}$  ions in the unit cell, and from the known distribution of the atoms about them, the crystal fields acting on them may be expected to have trigonal symmetry, and the principal axes of the fields acting on the two ions to be parallel to one another. Hence the paramagnetic anisotropy of  $7.2 \times 10^{-6}$  per gm. ion of  $Mn^{2+}$  observed for the crystal, is also the actual anisotropy of the  $Mn^{2+}$  ion in the crystal.

### 9. The Magnetic Anisotropy and the Stark-Separation of the Energy Levels of $Mn^{2+}$ in the Crystal.

Judging from the value of  $-13^\circ$  for  $\theta$ , the exchange interaction between the spin moments of the different  $Mn^{2+}$  ions in the crystal is not small. This would not, however, produce any appreciable anisotropy, and the observed anisotropy should therefore be attributed almost wholly to the Stark-separation of the energy levels of  $Mn^{2+}$  by the asymmetric crystalline electric fields.

In the paper on manganous salts we have given a detailed discussion of the relation between the magnetic anisotropy of the  $Mn^{2+}$  ion, and the magnitude of the Stark-separation of its energy levels. The observed anisotropies of about  $8 \times 10^{-6}$  per gm. ion of  $Mn^{2+}$ , in the manganous Tutton salts, were shown to correspond to a separation between the adjacent levels in the Stark-pattern of  $Mn^{2+}$  of the order of  $K \times 0.1^\circ$  (where  $K$  is the Boltzmann constant) or  $0.07 \text{ cm.}^{-1}$ . In rhodochrosite also, since  $\Delta\chi$  has practically the same value, namely  $7.2 \times 10^{-6}$  per gm. ion of  $Mn^{2+}$ , the separation of the Stark-components should be of the same magnitude.

### 10. Summary.

The paper gives a report of measurements on the magnetic anisotropy, and on the mean susceptibility at different temperatures, of rhodochrosite ( $MnCO_3$ ). The mean susceptibility of the crystal is of the order of  $12,000 \times 10^{-6}$ , per gm. molec. of  $MnCO_3$ , at room temperature, and its temperature variation conforms to the formula  $\chi = \frac{3.81}{T + 13}$ , from which the magnetic moment of the  $Mn^{2+}$  ion comes out as 27.5 Weiss magnetons. The anisotropy of the crystal is very feeble, as should be expected, being about  $7.2 \times 10^{-6}$  per gm. molec. at room temperature, which is only 0.06% of the mean susceptibility. This corresponds to a separation between adjacent levels in the Stark-pattern of  $Mn^{2+}$ , produced by the crystalline electric fields acting on it, of the order of  $0.07 \text{ cm}^{-1}$ .

Received 23 May 1938.



## The Crystal Structures of the Iron-Palladium Superlattices.

By Ralph Hultgren and Carl A. Zapffe,  
Cambridge, Massachusetts (U.S.A.).

In the course of an X-ray study of the iron-palladium system (1) we have made a rigorous determination of the crystal structures of the  $FePd$  and  $FePd_3$  superlattices. Since our results do not agree with the reported structure of  $FePd$ , and the  $FePd_3$  structure has not been reported, we think it worth while to publish our full structure determinations.

Jellinghaus (2) has found that annealing at  $500^\circ\text{C}$ . profoundly affects the coercive magnetic properties of an alloy of the composition  $FePd$ . From Debye patterns, he concluded that the annealed alloy possessed an ordered, tetragonal structure like  $AuCu$  with  $c/a = 1.03$  and  $a_0 = 3.80\text{ \AA}$ . The same alloy quenched from higher temperatures was face-centered-cubic,  $a_0 = 3.78\text{ \AA}$ , and was not ordered. He listed the following lines as being present in his pattern: (001), (011), (111), (002), (200), (012), (022), (220), (130), (113), (311), (222), (230), (123), and (004). The determination is not satisfactory, however, since the lines (011), (012), (230), and (123) have  $h + k$  odd, which is forbidden for an  $AuCu$  structure.

Hocart and Fallot (3) found anomalous magnetic properties at the composition  $FePd$  and also at  $FePd_3$ . They took X-ray diffraction photographs which showed the disordered face-centered cubic phase predominating in both cases with a few weak lines of another phase present. Presumably the alloys were not sufficiently annealed.

Grigorjew (4) reports a probable compound or superlattice at the composition  $FePd_3$  on the basis of thermal measurements, hardness, and electrical conductivity.

We prepared a number of alloys of pure palladium and carbonyl iron by pressing together the filings and melting them in alumina crucibles in a vacuum. A flush of hydrogen during heating with immediate re-evacuation reduced possible oxides. The resulting ingots were homogenized by long anneals near the melting point combined with cold work. When filings mixed from several parts of the ingot gave sharp lines on back-reflection photographs, the sample was considered to be homogeneous.

The Debye patterns of a sample containing 51.9 atomic per cent palladium are shown in the figure. Samples quenched from above  $700^\circ\text{C}$ . show a face-centered-cubic structure with atoms distributed at random. At  $650^\circ\text{C}$ . and below, the tetragonal structure shown in the second picture was found. At intermediate temperatures, a mixture of the two patterns was present.

The interplanar spacings of the lines cannot be fitted to a tetragonal

lattice with  $c/a > 1$ , which Jellinghaus (2) reported. However, as shown in Table I, the fit is perfect for  $c/a$  slightly less than one. Consideration of intensities also shows that  $c/a$  must be less than one. The (200) line of the cubic pattern splits into two tetragonal lines (200) and (002), of which the former has twice the multiplicity of the latter. Therefore, the stronger inner line of the pair is (200) and  $c/a$  is less than one. Similar considerations of multiplicity lead to the same result with the (220) and (311) lines.

Placing  $Fe$  at  $000$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , and  $Pd$  at  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  and making the usual intensity calculations allowing for Lorentz and polarization, absorption, temperature, and multiplicity factors, we get the calculated intensities

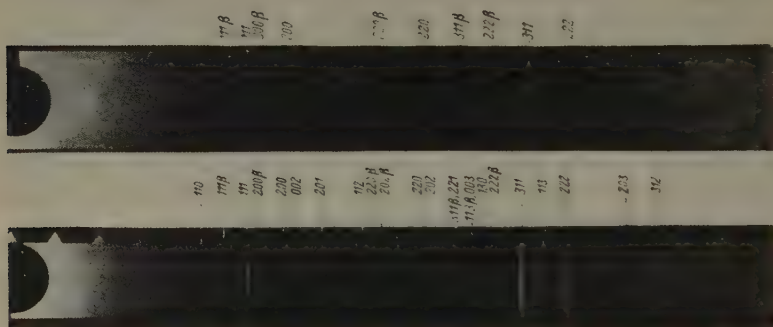


Fig. 1. 51.9 Atomic Percent Palladium. Face-centered-cubic Disordered Phase and Tetragonal Ordered Phase.

of Table I, which agree well with observed intensities. All lines present are accounted for and no line is absent which should be present.

The exact values of the lattice constants have no very great significance, since they vary with composition and temperature of anneal. For a sample containing 51.9 atomic per cent palladium and 48.1 atomic per cent iron, annealed at  $650^{\circ}\text{C}$ ., we find

$$a_0 = 3.852, \quad c_0 = 3.723, \quad c/a = .9664.$$

At lower temperatures,  $c/a$  decreases and it also decreases with higher palladium content.

It is remarkable that there is an increase of atomic volume on ordering. In the disordered lattice  $a_0 = 3.8015$ ;  $V = 54.94 \text{ \AA}^3$ , while in the ordered tetragonal cell  $V = 55.24 \text{ \AA}^3$ . This is the first case we have noticed where this occurs; usually the change is the other way (5). Perhaps this is connected with the change in magnetic properties.

Table I.  
Tetragonal Superlattice.

51.9 at % *Pd*; 48.1 at % *Fe*; Annealed at 650°C.; *Fe* radiation

Line	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
312	1.019	1.019	m	334
203	1.043	1.043	w	131
222	1.099	1.099	s	856
113	1.128	1.129	s	779
311	1.158	1.158	vs	1433
222 $\beta$	1.099	1.099	w	—
130	1.218	1.218	w	69
{ 003	1.244	1.241 }	vw	{ 17
{ 113 $\beta$	1.128	1.128 }		{ —
{ 221	1.277	1.279 }	mw	{ 61
{ 311 $\beta$	1.159	1.158 }		{ —
202	1.338	1.338	ms	565
220	1.362	1.362	m	293
202 $\beta$	1.337	1.338	w	—
220 $\beta$	1.362	1.362	vw	—
112	1.536	1.537	vw	74
201	1.710	1.711	w	87
002	1.857*	1.861	mw	235
200	1.924*	1.926	ms	480
200 $\beta$	1.926	1.926	w	—
111	2.191*	2.198	s	1184
111 $\beta$	2.194*	2.198	mw	—
110	2.714*	2.724	w	61

vs = very strong, s = strong, ms = medium strong, m = medium, mw = medium weak, w = weak, vw = very weak.

\*Values low because of absorption of sample at small  $\theta$ 's.

The *FePd* superlattice is more stable with an excess of palladium than at its theoretical composition. At 60 atomic per cent palladium it is stable up to 775°C., while the 51.9 per cent sample decomposes at about 675°C. This is surprising since perfect order can be present only at 50 atomic per cent.

We have found by the same methods that there is an *FePd<sub>3</sub>* ordered state of the same structure as *AuCu<sub>3</sub>*; that is, it is face-centered cubic with *Fe* at 000 and *Pd* at  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ , and  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . The same excellent agreement in positions and intensities of lines is found as with *FePd*.

There is also an expansion of the *FePd<sub>3</sub>* lattice when ordering occurs. In the disordered state  $a_0 = 3.837$ ; in the ordered,  $a_0 = 3.840$ . It also is not most stable at its theoretical composition; at 30 atomic per cent

iron it persists up to  $775^{\circ}\text{C}$ . and at 25 per cent only to about  $675^{\circ}\text{C}$ . We have found a two-phase region separating the two superlattices.

### Bibliography.

1. Thesis submitted by Carl A. Zapffe in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science, Harvard University.
2. Werner Jellinghaus, *Z. techn. Physik* **17** (1936) 33.
3. Raymond Hocart et Maurice Fallot, *C. R. Acad. Sci. Paris* **204** (1937) 1465.
4. A. T. Grigorjew, *Ann. Inst. Platine* **8** (1931) 25; *Z. anorg. allg. Chem.* **209** (1932) 295.
5. G. Borelius, *Handb. d. Metallphysik* Vol. I, p. 229. Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1935.

Graduate School of Engineering, Harvard University, Cambridge,  
Massachusetts — May 24, 1938.

Received 8 June 1938.



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Isotypie zwischen Skorodit und Norbergit  
 $Fe[AsO_4](H_2O)_2$  und  $Mg_2[SiO_4](OH, F)_2$ .

Von H. Strunz in Berlin.

## Einleitung.

Nach Zambonini und Laves<sup>1)</sup> kristallisiert Lithiumorthophosphat  $Li_3PO_4$  im Strukturtypus von Olivin, nach Gossner und Verf.<sup>2)</sup> besitzt auch Triphylin  $LiFePO_4$  eine dem Olivin analoge Struktur. Im Olivin sind nach Bragg und Brown<sup>3)</sup> die Sauerstoffionen nach einer leicht deformierten, hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet, deren Tetraederzentren von den *Si*-Ionen und deren Oktaederzentren von den (*Mg*, *Fe*)-Ionen zum Teil eingenommen werden. Die Anzahl der oktaedrischen Koordinationszentren in einer solchen Packung ist bekanntlich gleich der Anzahl der vorhandenen Kugeln. Olivin besitzt also pro  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  vier Oktaederlücken; davon sind zwei von den Kationen besetzt und die restlichen zwei sind frei. Auf diese Weise wird verständlich, wie Lithiumorthophosphat und Triphylin trotz des Unterschiedes in der Anzahl der  $R^{KVI}$ -Ionen in ein und demselben Strukturtypus kristallisieren können: im ersten werden von den vorhandenen Oktaederlücken  $\frac{3}{4}$ , im letzteren nur  $\frac{2}{4}$  von Kationen eingenommen. Im Triphylin können wahrscheinlich die *Fe*-Ionen auch nur teilweise durch die doppelte Menge *Li*-Ionen ersetzt werden. Diese Möglichkeit des Ersatzes von 1 *Fe* durch 2 *Li* u. ä. ist einerseits bei der Formelberechnung von komplizierten Silikaten bestimmter Strukturtypen nicht außer acht zu lassen, andererseits wird sie wichtig zum Verständnis der Verwandtschaft zwischen Skorodit und Norbergit sowie analoger Mineralarten.

## Skorodit und Norbergit.

Skorodit besitzt die Symmetrie der rhombisch-bipyramidalen Klasse und ist auf Grund seiner Achsenabschnitte  $a : b : c$  (gon.) = 0,8694 : 1 : 0,9697 pseudohexagonal nach der Richtung der längsten Erstreckung [001]. Die Gitterkonstanten wurden an einem Kristall von Antonio Pereira in Minas Geraes bestimmt und sind aus Tabelle I zu ersehen. Mit der Formel  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  berechnet sich als spezifisches Gewicht 3,35, welches ziemlich gut mit

Tabelle I. Gitterkonstanten.

Skorodit:	$a = 8,88$	$b = 10,26$	$c = 9,98 \text{ \AA } D_{2h}$
Norbergit <sup>4)</sup> :	$c = 8,72$	$b = 10,20$	$2a = 9,40 \text{ \AA } D_{2h}$

1) F. Zambonini und F. Laves, Z. Kristallogr. 83 (1932) 26.

2) B. Gossner und H. Strunz, Z. Kristallogr. 83 (1932) 415; Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1934, S. 144.

3) W. L. Bragg und G. B. Brown, Z. Kristallogr. 63 (1926) 538.

4) Nach W. H. Taylor, Z. Kristallogr. 70 (1929) 461.

dem von Foshag, Berman und Doggett<sup>1)</sup> experimentell bestimmten 3,413 übereinstimmt.  $Z = 8$ .

In Tabelle I werden die Gitterkonstanten von Skorodit und Norbergit miteinander verglichen. Zwei von ihnen, und zwar die in der pseudo-hexagonalen Ebene liegenden, sind für beide Kristallarten fast gleich, die dritte ist bei Skorodit gegenüber der entsprechenden von Norbergit verdoppelt und um etwa 6% vergrößert. Dieser Unterschied liegt innerhalb der bei isotypen Silikaten und Arsenaten bekannten Toleranzgrenzen.

Die bereits in größerer Zahl bekannt gewordenen Fälle einer Isotypie zwischen Silikaten, Phosphaten und Arsenaten<sup>2)</sup> bestätigten, daß die  $AsO_4$ -Tetraeder eine sehr ähnliche Raumbeanspruchung und kristallochemische Aktivität wie die  $SiO_4$ -Tetraeder besitzen<sup>3)</sup>. Beide Baugruppen werden im Skorodit und Norbergit eine analoge Rolle spielen.

Im Norbergit bilden nach W. H. Taylor die Sauerstoff- und  $(OH, F)$ -Ionen eine wenig deformierte, hexagonal dichteste Kugelpackung, deren oktaedrische Koordinationszentren teilweise von  $Mg$  besetzt werden. Die Elementarzelle von Norbergit enthält 24  $(O, OH, F)$ -Ionen und der entsprechende Gitterbereich von Skorodit 24  $(O$ - und  $H_2O$ )-Teilchen, die alle praktisch den gleichen Radius besitzen. Im Skorodit müssen somit die  $H_2O$  und  $O$  in einer Packung analog derjenigen im Norbergit angeordnet sein; ob sich der Wasserstoff dabei in  $H_2O$ - oder  $O-H-O$ -Bindung befindet, kann durch Berücksichtigung der Röntgenintensitäten nicht entschieden werden. In der gleichen Weise wie hier zeigte sich früher bei Lawsonit und Lievrit<sup>4)</sup>, daß  $H_2O$  wahrscheinlich als ein mit  $OH$  gleichwertiger Gitterbaustein auftreten kann. Unter Hinweis auf  $Li_3PO_4$  und Triphylin wird schließlich verständlich, daß die Oktaederzentren im Norbergit zur Hälfte, im Skorodit hingegen nur zu  $\frac{1}{3}$  von Kationen besetzt sein müssen.

Der mit Skorodit isomorphe Strengit  $Fe[PO_4|(H_2O)_2]$  muß naturgemäß die gleiche Atomanordnung besitzen.

### Ergebnis.

Für Skorodit wurden die Gitterkonstanten festgestellt. Sie stimmen mit denjenigen von Norbergit so gut überein, daß eine enge Strukturverwandtschaft anzunehmen ist.

1) W. F. Foshag, H. Berman und R. A. Doggett, Amer. Mineral. 15 (1930) 390.

2) H. Strunz, Z. Kristallogr. 96 (1937) 7; P. Kokkoros, Z. Kristallogr. 99 (1938) 38.

3) F. Machatschki, Z. Kristallogr. 90 (1935) 344.

4) H. Strunz, Z. Kristallogr. 96 (1937) 504.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Berlin.

Eingegangen den 30. Mai 1938.

## Über den Barsowit.

Von H. Strunz in Berlin.

Das von G. Rose 1839 aufgefundene Mineral Barsowit<sup>1)</sup> hat bekanntlich die gleiche chemische Zusammensetzung wie Anorthit<sup>2)</sup>, jedoch soll die optische Auslöschung parallel zu zwei aufeinander senkrechten Spalt-richtungen erfolgen<sup>3)</sup>, was im Gegensatz zu Anorthit auf das rhombische System hindeuten würde. Es ist bisher nicht entschieden, ob Barsowit tatsächlich Anorthit oder ein sog. »rhombischer Feldspat« ist.

Das hiesige Institut besitzt mehrere der von Rose gesammelten, aus dichtem Barsowit, Spinell und Korund bestehenden Gesteinsstücke. Wir konnten im Dünnschliff unter dem Mikroskop zwei Typen von »Barsowit« unterscheiden. Der eine davon hat wenig Ähnlichkeit mit Anorthit. Die einzelnen Körner sehen aus, als seien sie durch Druck beansprucht worden; sie bestehen ihrerseits aus subparallel orientierten Teilchen und lassen bei starker Vergrößerung gelegentlich Zwillingslamellen erkennen, die bei schwächerer Vergrößerung leicht mit Spaltrissen zu verwechseln sind. Der zweite Typus besteht von vornherein aus kleineren, einheitlichen Körnern. Diese bieten das charakteristische Bild von reich verzwilligten Plagioklasen.

Wir stellten von »Barsowit« der beiden Typen sowie von Anorthit vom Vesuv Pulverdiagramme her. Die drei Aufnahmen, die sehr linienreich sind, weisen keine Unterschiede auf. Barsowit ist folglich nichts anderes als Anorthit.

---

1) G. Rose, Pogg. Ann. 48 (1839) 567.

2) In Hintzes Handbuch der Mineralogie (1897) sind sieben Analysen angeführt.

3) M. Bauer, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 2 (1880) 63.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Berlin.

Eingegangen 8. Juli 1938.

---

## Bücherbesprechung.

W. A. Wooster, *A Text Book on Crystal Physics*. Cambridge, at the University Press 1938. 295 Seiten 14×22, Preis 15 s.

Das Erscheinen dieses Buches wird besonders von den englisch sprechenden Studenten eifrig begrüßt werden, denn es ist das erste Lehrbuch in englischer Sprache, das eine zusammenfassende Übersicht über die Gebiete der klassischen Kristallphysik enthält. Mit seiner kurzen und elementaren Darstellung will es das bekannte Werk von Voigt nicht ersetzen, wohl aber kann es als eine sehr schöne Einführung zu einem tieferen Studium der Theorie und als Ergänzung des Voigtschen Buches nach der Seite der neueren Resultate, Methoden und Anwendungsgebiete der Kristallphysik hin dienen.

Nach einem kurzen einleitenden Kapitel über Tensorrechnung folgt die mathematische Formulierung der physikalischen Grundgesetze. Die folgenden Eigenschaften werden eingehend diskutiert: Wärmeausdehnung, plastische Deformation, Wärme- und Elektrizitätsleitung, Dia- und Paramagnetismus, die dielektrischen, piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften und die Elastizität der Kristalle. Beschreibende Abschnitte behandeln die Zerreißfestigkeit, Spaltung, Zwillingsbildung, Thermoelektrizität und den Peltier-effekt. Ein Kapitel über Kristalloptik diskutiert einige ausgewählte Probleme, die optische Aktivität, und die optischen Konstanten der Metalle.

Im Anschluß an die mathematische Formulierung der Grundgesetze findet man gute Beschreibungen der einfacheren experimentellen Methoden zur Bestimmung der verschiedenen physikalischen Konstanten. Besonders wertvoll sind die inhaltsreichen Tabellen und die Ausführungen, in denen auf die empirischen Beziehungen zwischen den phänomenologischen Konstanten und dem Bau der Kristalle hingewiesen wird. Auf die gittertheoretische Begründung dieser Zusammenhänge geht das Buch nur sehr kurz ein.

Die Auswahl des Lehrstoffes kann als eine sehr glückliche bezeichnet werden, und seine Anordnung und Darstellung ist logisch, läßt aber an einigen wenigen Stellen zu wünschen übrig. Verschiedene Male werden Begriffe benutzt, die erst später definiert werden; einige Definitionen, wie z. B. die des Brechungsindex der Metalle, sind unbefriedigend, und die Angaben über die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes entsprechen nicht ganz den gegenwärtigen Kenntnissen. Diese kleinen „Schönheitsfehler“ beeinträchtigen aber den Wert des Buches nicht wesentlich.

In der Darstellung der Tensoren schließt sich der Verfasser dem Lehrbuche von H. Jeffreys an. Das hat zur Folge, daß seine Indexbezeichnung der Tensorkomponenten von der in den meisten physikalischen Lehrbüchern üblichen abweicht. Diese Änderung scheint bedauerlich, denn sie kann leicht zu Verwirrungen führen und bringt nicht nur keine Vorteile mit sich, sondern hat den Nachteil, daß die Formeln für die Grundgesetze, z. B. für das Hooke'sche Gesetz, numerische Koeffizienten enthalten.

Der Hauptwert dieses Lehrbuches liegt darin, daß es in kurzer und klarer Form die Grundzüge und Resultate der Kristallphysik darlegt. Es bietet dem Studenten die Gelegenheit, ein kristallographisches Praktikum (wie es vom Verfasser an der Universität Cambridge vorbildlich eingerichtet worden ist) auch nach der Richtung quantitativer Resultate auszuwerten. Es setzt keine großen Vorkenntnisse voraus und vermittelt einen großen Teil des Stoffes, den man sich bis dahin nur durch das Studium der viel größeren und schwierigeren Werke aneignen konnte.

Hans Mueller.



## Strukturbericht:

## 15. Titelsammlung.

(16. Mai 1938 bis 15. Juli 1938.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)

unter Mitwirkung von

W. F. Aljawdin (Leningrad), J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid),  
 C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),  
 G. R. Levi (Pavia) und L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

## I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.
- J. M. Bačkovský, Elimination of the mosaic crystal imperfection effect on the width of X-lines. *Nature*, London **141** (1938) 872.
- W. O. Baker and Ch. P. Smyth, The possibility of molecular rotation in the solid forms of cetylalcohol and three long-chain ethyl esters. *J. Amer. chem. Soc.* **60** (1938) 1229—1236, 8 Fig.
- J. A. Bearden, A determination of  $e/m$  from the refraction of X-rays in a diamond prism. *Physic. Rev.* [2] **53** (1938) 917—918 (Vortragsreferat).
- C. A. Beevers and H. Lipson, On the evaluation of some hexagonal structure factors. *Proc. physic. Soc. London* **50** (1938) 275—282, 3 Fig. — *Theor. Abh.*
- G. B. Bonino, Organische Chemie und Symmetrie. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **71** (1938) 129—146.
- W. Bragg, Inframikroskopische Größen. *Sci. Monthly* **46** (1938) 146—149 [zit. nach *CZ.* **109** (1938) I, 3887]. — *Anw. röntg. Untersuchungen.*
- J. C. M. Brentano, A comparison of the mixed-powder and substitution methods in the quantitative evaluation of X-ray reflections from crystalline pow-
- ders. *Proc. physic. Soc. London* **50** (1938) 247—255.
- S. E. Bresler and P. F. Pochil, The structure of the surface layers of liquids and films. *Acta physicochim. URSS.* **8** (1938) 129—137, 4 Fig.
- R. Brill, Anwendung röntgenographischer Methoden auf Probleme der chemischen Bindung. *Angew. Chem.* **51** (1938) 277—282, 11 Fig. — *Fourieranalyse.*
- T. S. Chang, Superlattice formation of the type A B in alloys with applications to the theory of adsorption. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **43** (1938) 224—237, 4 Fig. — *Theor. Abh.*
- J. Cichocki, Perturbations des réseaux cristallins: a) Calcul de la chaleur de l'autodiffusion des métaux et de la chaleur de diffusion des solutions solides, b) Calcul du travail d'entrée des électrons lents dans le réseau cristallin d'un sel. *J. Physique Radium* [7] **9** (1938) 129 bis 132.
- T. Derenzini, Riflessione totale e dispersione dei raggi Röntgen. *Nuovo Cimento* [N. S.] **15** (1938) 121—132, 2 Fig.
- H. Determann, Kikuchi-Bänder mit Röntgenstrahlen. *Schr. natf. Ges. Danzig* [N. F.] **20** (1937) 5—6, 4 Fig.
- G. A. Dimitriev, Some theoremes on

symmetry elements and their relations in the space lattice. *Mém. Soc. Russe Min.* [2] 65 (1936) 219–224 [russ., engl. Zus.; zit. nach N. J. 1938, I, 120].

V. M. Duganov, Structural chemical formulas of ionic-crystalline compounds. *J. Gen. Chem. USSR.* 7 (1937) 2696 bis 2703 (in French 2703) [zit. nach CA. 32 (1938) 4095<sup>4</sup>].

P. P. Ewald, Elektrostatische und optische Potentiale im Kristallraum und im Fourierraum. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., Fachgr. II*, 3 (1938) 55–64 [zit. nach CZ. 100 (1938) I, 4152].

I. Fankuchen, Intense monochromatic beams of X-rays. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 910.

A. E. Fersman, On the tetrahedral structure of minerals. *C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS.* 18 (1938) 449–452. — *Beziehung zur Geochemie.*

R. Fricke, Über den Nachweis von Gitterstörungen und die Bestimmung von Teilchengrößen mittels Röntgenstrahlen. *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 291 bis 295.

E. Fues, Zur dynamischen Theorie der Raumgitterbeugung. I. *Z. Physik* 109 (1938) 14–24, 6 Fig. — *Theor. Abh.*

E. Fues, Zur dynamischen Theorie der Raumgitterbeugung. II. *Z. Physik* 109 (1938) 236–259, 9 Fig. — *Theor. Abh.*

G. Giacomello, Ricerche strutturali nelle campie dei terpeni e sostanze affini. — L'analisi Patterson applicata sistematicamente alla risoluzione di alcuni problemi di chimica organica. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 260. — *Allg. Überblick (Vortragsreferat).*

V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atomarten. *Skrift. Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-nat. Kl.* 1937, No. 4, Oslo, J. Dybwad, 1938, 148 S., 6 Fig.

T. H. Goodwin, and R. Hardy, The computation of three-dimensional Fourier syntheses in crystal structure analysis. *Phil. Mag.* [7] 25 (1938) 1096–1104. — *Theor. Abh.*

A. Gruinier, La diffusion des rayons X sous les très faibles angles appliquée à l'étude de fines particules et de suspensions colloïdales. *C. R. Acad. Sci. Paris* 206 (1938) 1374–1376.

A. Guinier, Un nouveau type de diagrammes de rayons X. *C. R. Acad. Sci. Paris* 206 (1938) 1641–1643.

H. Haraldsen, Kjemiske bindingsarter. *Naturen, Bergen* 62 (1938) 111 bis 125, 1 Fig. — *Überblick.*

F. W. Jones, The measurement of particle size by the X-ray method. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 166 (1938) 16–43, 8 Fig.

W. H. Jordan, Streuung harter Röntgenstrahlen. *Proc. South-Dakota Acad. Sci.* 16 (1936) 59–61 [zit. nach RB. 9 (1938) 39].

H. P. Klug, Molecular rotation in crystalline solids. *Northwest Sci.* 10 (1936) 13–16 [zit. nach CA. 32 (1938) 4403<sup>4</sup>].

A. Kochendörfer, Atomistische Grundlagen der Kristallplastizität. *Z. Metallkd.* 30 (1938) 174–178, 7 Fig.

R. Landshoff, The influence of chemical binding on X-ray absorption spectra. *Rev. sci. Instr.* 9 (1938) 143 bis 147, 4 Fig.

J. Leonhardt, R. Tiemeyer, Sylvin mit gesetzmäßig eingelagertem Eisenglanz. *Naturwiss.* 26 (1938) 410–411. — *Fourieranalyse.*

R. H. Lyddane and K. F. Herzfeld, Lattice vibrations in polar crystals. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 948 (Vortragsreferat).

G. Menzer, Über submikroskopische Verzwillingung. *Naturwiss.* 26 (1938) 385 bis 387, 2 Fig.

C. C. Murdock, The interpretation of Laue photographs in terms of the reci-

procal lattice. Z. Kristallogr. [A] 99 (1938) 205—216, 3 Fig. — *Theor. Abh.*

A. Pitschugin, Geometrische Ableitung von Wirkungsbereichen der Ionen in Kristallstrukturen aus Gitterdimensionen. Z. Kristallogr. [A] 99 (1938) 251 bis 263, 6 Fig. — *Theor. Abh.*

E. F. Porter and J. Wyman, jr., Contact potentials of stearate films on metal surfaces. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1083—1094, 8 Fig.

F. Raaz, Zur Frage der Systematik und Herleitung hexagonaler und trigonaler Kristallklassen. Zugleich ein Wort für die Inversionsachse. Zentr. Min. [A] 1938, 173—185. — *Theor. Abh.*

J. M. Robertson, X-ray analysis and application of Fourier series methods to molecular structures. Reports on Progress in Physics, The Physic. Soc. London 4 (1938) 332—367, 7 Fig. — *Überblick.*

A. E. Sandström, Response of barrier-layer cells to X-rays of long wavelength. Nature, London 141 (1938) 873.

K. Schäfer, Quantitative Kristallit-Röntgenanalyse. Z. Kristallogr. [A] 99 (1938) 142—152. — *Pulveraufnahmen an NaCl-KBr- und CuAl<sub>2</sub>-Al-Gemischen.*

K. M. Seymour, Crystal-model construction. J. chem. Educat. 15 (1938) 192—194 [zit. nach CA. 32 (1938) 4395\*].

□ A. Smits, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie. XII, 372 S., 153 Abb., 26 Tab., 5 Taf., geb. RM. 26.—. Verl. Chemie, Berlin W 35. 1938.

□ Ch. W. Stillwell, Crystal chemistry. 424 pp., 8×5½, ill., 25/-net. 1938. McGraw-Hill Publ. Co. Ltd. London.

I. N. Stranski, Über die Kristallwachstumstheorie und über die Möglichkeit, die zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen wirksamen Kräfte auf Grund von Kristallwachstumsformen zu bestimmen. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 271 (Vortragsreferat).

I. N. Stranski und L. Krastanow, Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander.

Monatsh. Chem. 71 (1938) 351—364, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

G. W. Stuart, X-ray scattering from a linear charge distribution. Proc. Iowa Acad. Sci. 43 (1936) 268 [zit. nach CA. 32 (1938) 4034\*].

A. Taylor, J. Weiss, Defect lattices and catalytic activity. Nature, London 141 (1938) 1055. — *Untersuchungen im Ni-Al-System.*

A. H. White and S. O. Morgan, Molecular rotating in crystalline disubstituted ethanes. J. chem. Physics 5 (1937) 655—665, 6 Fig.

H. Wilde, Einfluß der Temperatur auf die Röntgenstreuung. Diss. Univ. Würzburg. 1937, 32 S. [zit. nach RB. 9 (1938) 39].

## 2. Quasikristalline Substanzen.

W. Biltz, F. Weibke und L. Schrader-Traeger, Molekularrefractionen und Molekularvolumina von Gläsern. Glas-techn. Ber. 16 (1938) 131—133, 3 Fig. — *Beziehungen zur Struktur.*

Yu. Terminasav und L. Kharson, Controlling quality of abrasives by means of X-rays. Vestnik Metalloprom. USSR. 17 (1937) No. 9, 2—5 [zit. nach CA. 32 (1938) 4295\*].

## 3. Flüssigkeiten.

L. L. Bircumshaw, and G. D. Preston, Studies on the oxidation of metals. Part V. The oxidation of molten lead. Phil. Mag. [7] 25 (1938) 769—782, 6 Fig. — *Röntg. Untersuchung des Oxydfilmes (tetr. u. rh. PbO).*

S. E. Bresler and P. F. Pochil, The structure of the surface layers of liquids and films. Acta physicochim. URSS. 8 (1938) 129—137, 4 Fig.

W. I. Danilow und W. Je. Neumark, Über das Bestehen von Kristallisationskeimen oberhalb des Schmelzpunktes und die Struktur der Flüssigkeiten. Physik. J. [A] J. exp. theor. Physik 7 (1937)



1161—65 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3432].

A. Ganguli, On the theory of liquids. Indian J. Physics 12 (1938) 25—33.

R. E. Gibson, The nature of solutions and their behavior under high pressure. Sci. Monthly 46 (1938) 103—119, 9 Fig. — *Beziehung zur Struktur des Wassers.*

G. W. Stewart, A certain persistence of the characteristics of structure carried over from solid to liquid with alkali halides. Proc. Iowa Acad. Sci. 43 (1936) 267 [zit. nach CA. 32 (1938) 4034<sup>2</sup>].

G. W. Stewart, The liquid structure of *n*-aliphatic alcohols. Proc. Iowa Acad. Sci. 43 (1936) 268 [zit. nach CA. 32 (1938) 4034<sup>4</sup>].

W. Teske, Röntgenographische Untersuchung schmelzflüssiger Metalle und Legierungen. Diss. T. H. Breslau, 27 S. [zit. nach RB. 9 (1938) 41].

C. D. Thomas and N. S. Gingrich, The atomic distribution in liquid potassium at 70° C and at 395° C. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 944 (Vortragsreferat).

#### 4. Apparate und Methodik.

M. J. Buerger, X-ray surface reflection fields and their application to absorption corrections and to back-ground patterns. Z. Kristallogr. [A] 99 (1938) 189 bis 204, 11 Fig. — *Methodisches.*

E. N. Bunting, A method of controlling the current through a gas-type X-ray tube. Rev. sci. Instr. 9 (1938) 160—161, 1 Fig.

R. Dresser, J. Trump, and R. J. van de Graaff, The production of supervoltage Roentgen rays by means of an electrostatic generator. Amer. J. Roentg. 38 (1937) 758—761, 4 Fig.

Chr. Finbak und O. Hassel, Einfluß der Grundschröpfung auf die mittels Elektronenbeugung bestimmten Atomabstände in Molekülen. Z. physik. Chem. [B] 89 (1938) 471—475, 3 Fig. — *Methodisches.*

C. Gamertsfelder and N. S. Gingrich, The use of intensifying screens in X-ray diffraction work. Rev. sci. Instr. 9 (1938) 154—159, 9 Fig.

Y. Go and T. Kubo, Über die Beziehung zwischen dem inneren Aufbau der Fasern und ihren mechanischen Eigenschaften. (Vorläufige Mitt.). Eine geeignete Röntgenaufnahme für die Parallelitätsgradbestimmung der Kristallite in Fasern. Sonderdruck, 20—24, 1936, 2 Fig. — *Aufnahme der Ramie.*

M. J. Gross, Roentgen-ray and electrical protection with reference to Roentgen tubes. Amer. J. Roentgenology 39 (1938) 278—285 [zit. nach RB. 9 (1938) 33].

R. Herz, Ein Gerät zur Messung der Strahlenqualität und der photographisch wirksamen Dosis in der Röntgenphotographie mit Hilfe von Photoelementen. Veröff. Agfa V, 1937, 234—250 [zit. nach RB. 9 (1938) 39].

A. Ievinš, M. Straumanis und K. Karlsons, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen (*LiCl*, *NaBr*). Z. physik. Chem. [B] 40 (1938) 146—150, 2 Fig.

H. P. Klug, Photographic recording of thermal transitions in solids. Northwest Sci. 11 (1937) 36—40 [zit. nach CA. 32 (1938) 4403<sup>2</sup>].

C. Nusbaum, A precision X-ray camera for high temperatures. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 918 (Vortragsreferat).

M. Renninger, Vorschlag für eine Erweiterung des Doppelkristall-Röntgenspektrometers. Z. Kristallogr. [A] 99 (1938) 181—187, 1 Fig. — *Apparatbeschreibung.*

F. Schoßberger, Eine Präzisionspulverkamera für Aufnahmen bei hohen Temperaturen und ein Meßgerät zur Vermessung von Röntgendiagrammen. Wiener Anz. 1937, 150—151 [zit. nach RB. 9 (1938) 33].

V. A. Tsukerman, Collapsible X-ray



tube and vacuum table for structural and spectral analysis. *Zavodskaya Lab.* 6 (1937) 465—470 [zit. nach CA. 32 (1938) 40177].

## 5. Elektronenbeugung.

Aminoff G. und B. Broomé, Über die Oxydation von Zinkblende-Einkristallen, an Hand von Elektroneninterferenzen studiert. *Kungl. Svenska Vetensk. Handl. [Tredj. Ser.]* 16 (1938) No. 7, 12 S., 16 Fig.

A. Baroni, Polimorfismo ed isomorfismo fra i solfuri e seleniuri di Ni, Co, Cd, Hg. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 273. — *Elektronenbeugungsaufnahmen (Vortragreferat).*

D. Beischer, Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 255 (Vortragsreferat).

D. Beischer, Bestimmung der Kristallgröße in Metalloxyd-Rauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 375 bis 385, 12 Fig.

L. O. Brockway, The internuclear distance in the fluorine molecule. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1938) 1348—1349.

W. Cochrane, Polish on metals. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 106 (1938) 228 bis 238. — *Aufnahmen an Au.*

G. I. Finch, Elektronenbeugung und Oberflächenstruktur. *Sci. Monthly* 46 (1938) 68—70 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3432].

G. I. Finch and E. J. Whitmore, Crystal growth on calcite surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 640—645, 6 Fig.

L. H. Germer and K. H. Storks, Arrangement of molecules in a single layer and in multiple layers. *J. chem. Physics* 6 (1938) 280—293, 12 Fig. — *Untersuchungen an Stearinsäure u. dgl.*

V. Kargin, V. Karpov and Z. Pinsker, The diffraction of electrons by trinitrocellulose (A preliminary note). *Acta physicochim. URSS.* 7 (1937) 646—647.

E. Lamla, Zur Theorie der Elektronenbeugung bei Berücksichtigung von mehr als 2 Strahlen und zur Erklärung der Kikuchi-Enveloppen. *II. Ann. Physik [5]* 32 (1938) 225—244, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

Sh. Miyake, Electron diffraction by oxides of antimony formed on stibnite. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo* 34 (1938) 565—583, 22 Fig.

K. J. Palmer and N. Elliott, The molecular structure of selenium dioxide vapor. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1938) 1309—1310, 10 Fig. — *Abstände.*

R. Rigamonti, Struttura delle membrane di ferrocianuri. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 269. — *Aufnahmen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen (Vortragreferat).*

N. A. Shishacow, Two-dimensional crystals of silica. *Acta physicochim. URSS.* 7 (1937) 727—736, 1 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahme.*

H. D. Springall and L. O. Brockway, The molecular structures of the methyl derivatives of phosphorus and arsenic. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1938) 996—1000, 4 Fig. — *Winkel und Abstände.*

J. C. Turnbull and H. E. Farnsworth, Inelastic scattering of electrons from a silver single crystals. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 944 (Vortragreferat).

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

N. Ageev, Unlimited solubility of metals in the solid state. *C. R. [Doklady]*

*Acad. Sci. URSS. [N. S.]* 19 (1938) 65 bis 68, 1 Fig.

N. V. Ageev and V. G. Kuznetsov,

X-ray investigation of platinum-ruthenium alloys. Bull. Acad. Sci. URSS., Cl. sci. math. nat., sér. chim. 1937, 753 bis 755 (in English 755) [zit. nach CA. 82 (1938) 3745<sup>3</sup>]. — *Gitterkonstanten*.

D. Beischer, Bestimmung der Kristallgröße in Metalloxyd-Rauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. Z. Elektrochem. 44 (1938) 375 bis 385, 12 Fig.

W. Biltz und A. Köcher, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 79. Über das System Niob/Schwefel. Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938) 369–380, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen an*  $NbS_{5,73}$ ,  $NbS_{2,35}$ ,  $NbS_{1,66}$ ,  $NbS_{1,46}$ ,  $NbS_{1,41}$ ,  $NbS_{1,02}$   $NbS_{0,39}$  und Nb.

W. Biltz und A. Köcher, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 82. Über das System Tantal/Schwefel. Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938) 81–93, 4 Fig. — *Pulverdiagramme von*  $TaS_3$ ,  $TaS_{2,63}$ ,  $TaS_2$ , *Sulfidphase a und b, Ta; Gitterkonstanten von*  $TaS_3$ .

A. J. Bradley, and A. Taylor, An X-ray study of the iron-nickel aluminium ternary equilibrium diagram. Proc. Roy. Soc. London [A] 166 (1938) 353–375, 4 Fig.

A. J. Bradley, and A. Taylor, X-ray studies on permanent magnets of iron, nickel and aluminium. Publ. in: Magnetism, Lectures delivered before the Manchester and District Branch of the Institute of Physics on 1st and 2nd July 1937. London. The Inst. of Physics. 1938, 91–102, 7 Fig.

L. O. Brookway, The internuclear distance in the fluorine molecule. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1348–1349.

W. A. Bruce, The experimental verification of the quantum-mechanical dispersion theory by reflection and diffuse scattering of X-rays from zinc. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 802–806, 1 Fig.

T. S. Chang, Superlattice formation of the type AB in alloys with applications

to the theory of adsorption. Proc. Cambridge philos. Soc. 43 (1938) 224–237, 4 Fig. — *Theor. Abh.*

W. Cochrane, Polish on metals. Proc. Roy. Soc. London [A] 106 (1938) 228 bis 238. — *Aufnahmen an Au.*

K. Endô, X-ray investigation on the mechanisms of oxidation of iron and reduction of iron oxides. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1. ser.] 26 (1938) 562 bis 582, 36 Fig. — *Aufnahmen Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Orientierungsbestimmungen.*

J. Farineau et M. Morand, Spectre X et structure du cuivre et du nickel dans certains alliages Cu–Ni. C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 1895–1896.

S. J. French, Personalities of the elements. Sci. American 94 (1938) 340 bis 342, 8 Fig. — *Überblick über Elementstrukturen.*

R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, Berichtigung zu der Arbeit: Über die Gitterstörungen, Teilchengrößen und den Wärmeinhalt von pyrophorem Eisen. Z. physik. Chem. [B] 39 (1938) 476. — *Nachtrag.*

T. Fujiwara und Y. Umemoto, Kornwachstum der Mikrokristalle in einem gezogenen Aluminiumdraht. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] 8 (1938) 87–92 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 4419].

W. Gerlach, Physikalische Untersuchungen über metallkundliche Probleme Naturw. 26 (1938) 369–376, 10 Fig. — *Überblick.*

M. A. Gurevich, X-ray control in the welding of aluminium alloy with eight percent copper. Zavodskaya Lab. 7 (1938) 100–102 [zit. nach CA. 82 (1938) 4129<sup>3</sup>].

A. Hautot et J. J. Trillat, Sur la mesure du potentiel périodique interne des cristaux. J. Physique Radium [7] 9 (1938) 133–139, 5 Fig. — *Untersuchungen an Ni, Au, Graphit, Cu<sub>2</sub>O.*

S. Hertsriken, S. Petrenko and K. Kotlyarevskaya, The structure of silicon cast iron and the influence of the

temperature of casting thereon. *Mém. phys. ukraine* 4 (1935) 91–96 [zit. nach CA. 32 (1938) 4497<sup>1</sup>].

M. H. Hey, A re-examination of cliftonite. *Min. Mag.* 25 (1938) 81, 1 Fig. — *Aufnahmen von Cliftonit und Graphit.*

T. Hudita, Notiz über die Orientierung von Einkristalldrähten aus Aluminium. *J. Sci. Hiroshima Univ.* [A] 8 (1938) 403–405 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 4420].

A. Iandelli, Sulla struttura cristallina di alcuni composti intermetallici degli elementi delle terre rare. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 277. — *Untersuchungen an Verbindungen AB* [A = La, Ce, Pr; B = Cu, Ag, Al, Ga, Ti] (Vortragsreferat).

G. Jantsch, Aus dem Gebiete der seltenen Erden. Österreich. Chem.-Ztg. 1937, 25 S., 3 Fig. — *Überblick.*

G. Johannsen und H. Nitka, Über die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des Mangan. *Physik. Z.* 39 (1938) 440–445, 6 Fig. — *U. a. röntg. Bestimmung des  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlungspunktes.*

F. W. Jones, and C. Sykes, Atomic rearrangement process in the copper-gold alloy  $Cu_3Au$ . II. *Proc. Roy. Soc. London* [A] 166 (1938) 376–390, 10 Fig.

D. MacLachlan und W. P. Davey, An X-ray study of preferred orientations in pure cold-rolled iron-nickel alloys. *Trans. Amer. Soc. Metals* 25 (1937) 1084 bis 1114 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 374].

Th. U. Mathew, The mechanism of wear in metals. *J. Roy. Tech. Coll. (Glasgow)* 4 (1938) 360–375 [zit. nach CA. 32 (1938) 4491<sup>1</sup>].

V. Montoro, Sulla fase del sistema zinco-ferro. *La Ricerca sci.* 1937, 2° fas., 7–8. — *Gitterkonstante* || c.

R. Morgan, S. Steckler and E. B. Schwartz, X-ray diffraction study of grain boundaries in steel. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 918 (Vortragsreferat).

F. C. Nix und W. Shockley, Die Übergänge geordnet-ungeordnet in Le-

gierungen. *Rev. mod. Physics* 10 (1938) 1–71 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 4284].

I. Obinata und M. Hayashi, The eutectoid transformation of aluminium-bronze. V. Change in structure. *Tetsu-to-Hagane* 23 (1937) 1092–1099 [jap.; zit. nach MA. 9 (1938) MA 374].

E. A. Owen and I. G. Edmunds, An X-ray study of the superlattice in certain alloys. *Proc. phys. Soc. London* 50 (1938) 389–397, 2 Fig. — *Untersuchungen im System Ag-Zn, Au-Zn.*

O. Rosén and A. Westgren, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XII. On the structure and composition of minerals belonging to the pyrochlore-atopite group and an X-ray analysis of disintegrated stibio-microlite. *Geol. Förs. Förh.* 60 (1938) 226–235. — *Gitterkonstanten von Stibio-Tantalit, Mikrolith, Sb und Senarmonit.*

K. Schäfer, Quantitative Kristallit-Röntgenanalyse. *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 142–152. — *Pulveraufnahmen an NaCl-KBr- und CuAl<sub>2</sub>-Al-Gemischen.*

J. H. Schroeder, Besteht die Kristallstruktur eines festen Wismuteinkristalls noch nach dem Schmelzen des Kristalls? *Trans. Illinois State Acad. Sci.* 29 (1936) 220–221 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3433].

W. M. Schwarz, The effect of temperature on the reflection of X-rays from cadmium. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 919 (Vortragsreferat).

Y. Seiki, Beugungsringe bei Laueaufnahmen an gezogenem Aluminiumdraht. *J. Sci. Hiroshima Univ.* [A] 8 (1938) 99–102 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 4420].

S. D. Smith, An X-ray study of the  $Ar_2$  and  $Ac_3$  points of iron and iron-nickel alloys. *Trans. Amer. Soc. Metals* 26 (1938) 255–262 [zit. nach CA. 32 (1938) 3745<sup>1</sup>].

L. N. Ssergejew und B. I. Rimmer, Über die Komponenten  $Al-Fe-Si$ . *Metallurgist* 12 (1937) 112–125 [russ.; zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3887].



E. F. Strotzer und W. Biltz (mit röntgenographischen Beiträgen von K. Meisel), Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 81. Thoriumphosphide. Z. anorg. allg. Chem. 288 (1938) 69–80. — *Bestimmung der Struktur von  $Th_3P_4$ .*

W. Teske, Röntgenographische Untersuchung schmelzflüssiger Metalle und Legierungen. Diss. T. H. Breslau, 27 S. [zit. nach RB. 9 (1938) 41].

J. Thomas, Application des phénomènes de diffraction des rayons X à l'étude des métaux et leurs alliages. Mém. de l'Art. française 16 (1937) 227–249 [zit. nach RB. 9 (1938) 37].

C. D. Thomas and N. S. Gingrich, The atomic distribution in liquid potassium at 70°C and at 395°C. Physic. Rev. [2] 58 (1938) 944 (Vortragsreferat).

J. J. Trillat et M. Païo, Étude par diffraction de rayons X des alliages aluminium-magnésium. Rev. Aluminium (Paris) No. 99 (1938) 1109–1116, 8 Fig. — *Pulverdiagramme.*

W. Trzebiatowski und E. Bryiak, Röntgenanalyse des Systems Arsen-Antimon. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 306 (Vortragsreferat).

J. C. Turnbull and H. E. Farnsworth, Inelastic scattering of electrons from a silver single crystals. Physic. Rev. [2] 58 (1938) 944 (Vortragsreferat).

R. Uyeda, On the inner potentials of graphite and molybdenite. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 20 (1938) 280–287. — *Kathodenstrahlreflexionen.*

O. Winkler, Aufbau der Legierungen des Berylliums mit Silber, Palladium und Gold. Z. Metallkd. 80 (1938) 162–173, 43 Fig. — *Diagramme der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Phase im System Ag-Be.*

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

W. Biltz (nach Versuchen von H. Hartmann, F. W. Wrigge und F.

Wiechmann), Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 80. Siliciumphosphid. S.-B. Preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl. 1938, 99–110, 2 Fig. — *Pulverdiagramme von Si und  $SiP_{0.98}$ .*

A. Brager, An X-ray examination of the structure of boron nitride. Acta physicochim. URSS. 7 (1937) 699–706, 3 Fig.

E. F. Strotzer und W. Biltz (mit röntgenographischen Beiträgen von K. Meisel), Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 81. Thoriumphosphide. Z. anorg. allg. Chem. 288 (1938) 69–80. — *Bestimmung der Struktur von  $Th_3P_4$ .*

### 3. Oxyde. Hydroxyde.

Aminoff G. und B. Broomé, Über die Oxydation von Zinkblende-Einkristallen, an Hand von Elektroneninterferenzen studiert. Kungl. Svenska Vetensk. Handl. [Tredj. Ser.] 16 (1938) No. 7, 42 S., 16 Fig.

A. Baroni, Sugli ossidi di piombo. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 273. — *Untersuchung an  $PbO_2$  und  $PbO$  (Vortragsreferat).*

D. Beischer, Bestimmung der Kristallgröße in Metalloxyd-Rauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. Z. Elektrochem. 44 (1938) 375 bis 385, 12 Fig.

L. L. Bircumshaw and G. D. Preston, Studies on the oxidation of metals. — Part V. The oxidation of molten lead. Phil. Mag. [7] 25 (1938) 769–782, 6 Fig. — *Röntg. Untersuchung des Oxydfilmes (tetr. u. rh.  $PbO$ ).*

W. H. Bragg, Ice. Roy. Inst. Great Britain, Weekly Evening Meeting, March 18, 1938, 37 p., 8 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

K. Endô, X-ray investigation on the mechanisms of oxidation of iron and reduction of iron oxides. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1. ser.] 26 (1938) 562



bis 582, 36 Fig. — *Aufnahmen Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Orientierungsbestimmungen.*

S. von Gliszczynski und E. Stoi-covici, Beitrag zum Melanophlogitproblem. Z. Kristallogr. [A] **99** (1938) 238–250, 7 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweis von Melanophlogit und Tiefquarz.*

A. Hautot et J. J. Trillat, Sur la mesure du potentiel périodique interne des cristaux. J. Physique Radium [7] **9** (1938) 133–139, 5 Fig. — *Untersuchungen an Ni, Au, Graphit, Cu<sub>2</sub>O.*

M. H. Hey, and F. A. Bannister, Russellite, a new British mineral. Min. Mag. **25** (1938) 42–55, 5 Fig. — *Gitterkonstanten u. Raumgruppe von (Bi<sub>2</sub>, W)O<sub>3</sub>.*

A. Holl, Schmelzung im Innern der Gletscher. Alpen, Bern **14** (1938) 178 bis 188. — *Beziehung zur Eisstruktur.*

G. F. Hüttig, Zustände der aus einzelnen Oxyden und deren stöchiometrischen Gemisch bestehenden Katalysatoren, erläutert an dem System Zinkoxyd-Eisenoxyd. La Chimica e l'Industria **20** (1938) 277 (Vortragsreferat).

G. Jantsch, Aus dem Gebiete der seltenen Erden. Österreich. Chem.-Ztg. **1937**, 25 S., 3 Fig. — *Überblick.*

V. Kargin, V. Karpov und Z. Pinsker, The diffraction of electrons by trinitrocellulose (A preliminary note). Acta physicochim. URSS. **7** (1937) 646–647.

R. Klaas and H. C. Sweany, Detection of crystalline silica in lung tissue by X-ray diffraction analysis. Science **86** (1937) 544–545 [zit. nach N. J. 1938, I, 246].

J. Leonhardt, R. Tiemeyer, Sylvin mit gesetzmäßig eingelagertem Eisenglanz. Naturwiss. **26** (1938) 410–411. — *Fourieranalyse.*

A. Pabst, Orientation of bixbyite on topaz. Amer. Min. **23** (1938) 342–347, 6 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

K. J. Palmer and N. Elliott, The molecular structure of selenium dioxide vapor. J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1309–1310, 10 Fig. — *Abstände.*

M. A. Rollier, La struttura probabile dell'ossido di polonio in relazione a quella del polonio metallico. La Chimica e l'Industria **20** (1938) 279 (Vortragsreferat).

Y. Sanada, On the magnesia of the portland cement. VI. The X-ray analysis of magnesia in 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl. Bind.) **40** (1937) 460 B–461 B. — *d-Werte.*

N. A. Shishacow, Two-dimensional crystals of silica. Acta physico-chim. URSS. **7** (1937) 727–736, 1 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahme.*

H. B. Weiser and W. O. Milligan, X-ray studies on the hydrous oxides. IX. Scandium oxide monohydrate. J. physic. Chem. **42** (1938) 669–672, 5 Fig. — *Pulverdiagramme.*

H. B. Weiser and W. O. Milligan, The hydrous oxides of some rarer elements. J. physic. Chem. **42** (1938) 673 bis 678, 6 Fig. — *Pulverdiagramme von Sc-, Ga-, In-, Nd-, Pr-, Y-Hydroxyden.*

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

A. Baroni, Polimorfismo ed isomorfismo fra i solfuri e seleniuri di Ni, Co, Cd, Hg. La Chimica e l'Industria **20** (1938) 273. — *Elektronenbeugungsaufnahmen (Vortragsreferat).*

W. Biltz und A. Köcher, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 79. Über das System Niob/Schwefel. Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 369–380, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen an NbS<sub>5,72</sub>, NbS<sub>2,25</sub>, NbS<sub>1,66</sub>, NbS<sub>1,46</sub>, NbS<sub>1,41</sub>, NbS<sub>1,02</sub>, NbS<sub>0,29</sub> und Nb.*

W. Biltz und A. Köcher, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 82. Über das System Tantal/Schwefel. Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 81–93, 4 Fig. — *Pulverdiagramme von TaS<sub>3</sub>, TaS<sub>2,63</sub>, TaS<sub>2</sub>, Sulfidphase a und b, Ta; Gitterkonstanten von TaS<sub>2</sub>.*

W. Hofmann, Die Struktur von Miargyrit AgSbS<sub>2</sub>. S.-B. Preuß. Akad.

Wiss., phys.-math. Kl. 1938, 111—119, 6 Fig. — *Vollkommene Strukturbestimmung (wahrscheinliche S-Lagen)*.

W. Klemm, Untersuchungen über die Chalkogenide des Vanadiums und ihre Beziehungen zu den Chalkogeniden der übrigen Übergangselemente. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 263 (Vortragsreferat).

Sh. Miyake, Electron diffraction by oxides of antimony formed on stibnite. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo* 34 (1938) 565—583, 22 Fig.

V. Montoro e R. Sandrinelli, Cristalli di solfuro di piombo separati per liquazione da un bagno d'affinazione di piombo. *Metallurg. Ital.* 1938, gen. — *Identifikation mittels Gitterkonstanten*.

R. Uyeda, On the inner potentials of graphite and molybdenite. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] 20 (1938) 280—287. — *Kathodenstrahlreflexionen*.

## 5. Halogenide.

V. Cagliotti, Le proprietà chimiche e strutturali del fluoruro di alluminio e dei sali doppi che ne derivano. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 274. — *Untersuchung an Kryolith (Vortragsreferat)*.

V. Cagliotti e G. Giacomello, L'analisi strutturale ed i legami chimici. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 258. — *Gitterkonstanten von Chiolit und Abstände in  $KHF_2$  (Vortragsreferat)*.

V. Cagliotti, G. Giacomello, Zur Kenntnis der Natur der chemischen Bindungen. I. Chiolith und ähnliche Verbindungen. *Naturwiss.* 26 (1938) 317. — *Strukturbestimmung von  $6NaAlF_6 \cdot 4NaF$* .

A. Ievinš, M. Straumanis und K. Karlsons, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten hygroskopischer Verbindungen ( $LiCl$ ,  $NaBr$ ). *Z. physik. Chem.* [B] 40 (1938) 146—150, 2 Fig.

R. B. Jacobs, The face-centred to body-centred transitions in the alkali-halides. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 930 (Vortragsreferat).

G. Jantsch, Aus dem Gebiete der seltenen Erden. *Österreich. Chem.-Ztg.* 1937, 25 S., 3 Fig. — *Überblick*.

H. Mark, Zum Kristall- und Molekularbau von  $CBr_4$  und  $CJ_4$ . *Z. physik. Chem.* [B] 89 (1938) 314. — *Bemerkung zur Arbeit von Finbak-Hassel*.

R. C. L. Mooney, X-ray crystal structure of tetra-methyl ammonium triiodide. *Physic. Rev.* [2] 53 (1938) 851 bis 852 (Vortragsreferat). — *Vollständige Bestimmung*.

K. Schäfer, Quantitative Kristallit-Röntgenanalyse. *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 142—152. — *Pulveraufnahmen an  $NaCl-KBr$ - und  $CuAl_2-Al$ -Gemischen*.

G. W. Stewart, A certain persistence of the characteristics of structure carried over from solid to liquid with alkali halides. *Proc. Iowa Acad. Sci.* 43 (1936) 267 [zit. nach *CA*. 32 (1938) 4034<sup>2</sup>].

## 6. Borate.

G. Switzer, Veatchite, a new calcium borate from Lang, California. *Amer. Min.* 23 (1938) 409—411. — *Gitterkonstanten von  $Ca_2B_6O_{11} \cdot 2H_2O$* .

## 7. Karbonate.

G. I. Finch and E. J. Whitmore, Crystal growth on calcite surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 640—645, 6 Fig.

W. Geilmann, Untersuchung der Scheibenfibel von Holle, Kr. Marienburg. Die Kunde. Verlagsbuchh. A. Lax, Hildesheim-Leipzig. 1938, 4—13, 11 Fig. — *Pulveraufnahmen an Perlmutter, Calcit und Aragonit*.

W. Siegl, Über den Plumbocalcit von Tsumeb, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Tarnowitzites. *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 95—121, 7 Fig. — *Pulveraufnahmen; Gitterkonstanten des Tarnowitzits*.

W. R. Whitney, Bone, bursitis, and X-ray diffraction. *Gen. Electr. Rev.* 40 (1937) 517—522 [zit. nach *RB*. 9 (1938) 42].

# 8. Nitrate.

## 9. Phosphate.

P. Bonneman et M. Bassière, Sur les acides phosphoriques condensés. C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1379—1380. — *Gitterkonstanten von  $P_3O_{10}Na_2 \cdot 6H_2O$ .*

G. Busch, Neue Seignette-Elektrika. Helv. physica Acta **11** (1938) 269—298, 18 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

W. H. Byler, Inorganic phosphors without metallic activator. J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1247—1252, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen von  $CaHPO_4$ .*

R. Stühler, Über den Feinbau des Knochens. Eine Röntgen-Feinstrukturuntersuchung. Fortschr. Geb. Röntgenstr. **57** (1938) 231—264, 28 Fig.

W. R. Whitney, Bone, bursitis, and X-ray diffraction. Gen. Electr. Rev. **40** (1937) 517—522 [zit. nach R.B. **9** (1938) 42].

## 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

G. Busch, Neue Seignette-Elektrika. Helv. physica Acta **11** (1938) 269—298, 18 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

## 11. Chromate.

## 12. Molybdate. Wolframate.

## 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

W. H. Barnes and A. V. Wendling, The structure of rubidium dithionate  $Rb_2S_2O_8$ . Z. Kristallogr. [A] **99** (1938) 153—180, 7 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

E. Csalán, Kristallstrukturanalyse des Graphitbisulfats und der Zwischenstufen der Rückumwandlung, Reduktion und Bildung. Diss. T. H. Berlin, 1935, 25 S., 4 Fig. [zit. nach N. J. **1938**, I, 343].

R. Curti, Ricerche sperimentali sulla dissociazione del  $CaSO_4$ . La Chimica e l'Industria **20** (1938) 274. — *Röntg. Nachweis von  $3CaO \cdot 2CaSO_4$  (Vortragsreferat).*

N. Demassieux et B. Fedoroff, Sur la déshydratation du sulfate double de nickel et de potassium. C. R. Acad. Sci.

Paris **206** (1938) 1649—1651, 2 Fig. — *Pulverdiagramme.*

K. H. Ide, Zur Struktur des  $MgSO_4 \cdot 6H_2O(\alpha)$ . Naturw. **26** (1938) 411. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe.*

M. A. Peacock, and M. C. Bandle, Ungemachite and clino-ungemachite: new minerals from Chile. Amer. Min. **23** (1938) 314—328, 10 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Ungemachite  $[Na_4(K, Fe''')_2(OH)(SO_4)_3 \cdot 5H_2O]$ .*

G. Weinert, Die Raumgruppe des Kieserits. Naturwiss. **26** (1938) 410.

## 14. Selenate. Tellurate.

## 15. Manganate. Rhenate.

## 16. Chlorate.

## 17. Bromate. Jodate.

## 18. Osmiamate. Platinat.

## 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

V. Cirilli, Ricerche sul silicato monocalcico idrato. La Chimica e l'Industria **20** (1938) 320 (Vortragsreferat).

St. B. Hendricks, On the crystal structure of the clay minerals: dickite, halloysite and hydrated halloysite. Amer. Min. **23** (1938) 295—304, 1 Fig. — *Bestimmung von Dickit; Diskussion der Struktur von hydr. Halloysit.*

St. B. Hendricks, On the crystal structure of talc and pyrophyllite. Z. Kristallogr. [A] **99** (1938) 265—274, 3 Fig. — *Vollst. Bestimmung.*

W. Jander und J. Wulner, Über die Mischkristallbildung von Tricalciumsilicat und Tricalciumaluminat. Zement **27** (1938) 377—379, 3 Fig. — *Photometerkurven.*

H. Jung, Über ein Tonmineral (Dickit) von Schmiedefeld i. Thür. Chem. Erde **11** (1938) 445—447, 1 Fig. — *d-Werte.*

G. Keppeler und G. Aurich, Röntgenographischer Nachweis von Montmorillonit in einem kaolinitischen Ton. Sprechsaal **71** (1938) 307—308, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen.*



K. Koyanagi, S. Katoh und T. Sudoh, Beitrag zur Konstitutionsfrage von Portlandzement. II. Zement 27 (1938) 363–367. — *Pulveraufnahmen*.

A. Pabst, Orientation of bixbyite on topaz. Amer. Min. 23 (1938) 342–347, 6 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

W. Pralow, Mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchung einiger Proben des estländischen Blauen Tons. Chem. Erde 11 (1938) 480 bis 497, 7 Fig. — *Röntgendiagramme dreier Proben*.

P. Quensel, Minerals of the Varuträsk pegmatite. X. Spodumene and its alteration products. Geol. Förr. Förrh. 60 (1938) 204–215, 1 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweis versucht*.

C. Schusterius, Keramische Rohstoffe für trockenplastische Verarbeitung. Naturw. 26 (1938) 394–398, 7 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

S. E. Sterzel und J. Lindén, Über die Möglichkeit, wasserfreies Ferrisilikat herzustellen. Jernkontorets Annaler 121 (1937) 660–661 [zit. nach N. J. 1938, I, 148–149].

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

O. Rosén and A. Westgren, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XII. On the structure and composition of minerals belonging to the pyrochlore-atopite group and an X-ray analysis of disintegrated stibio-microlite. Geol. Förr. Förrh. 60 (1938) 226–235. — *Gitterkonstanten von Stibio-Tantalit, Mikrolith, Sb und Senarmontit*.

P. Quensel and Th. Berggren, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XI. The niobate-tantalate group. Geol. Förr. Förrh. 60 (1938) 216–225, 2 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweis*.

O. Rosén and A. Westgren, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XII. On the structure and composition of minerals belonging to the pyrochlore-atopite group

and an X-ray analysis of disintegrated stibio-microlite. Geol. Förr. Förrh. 60 (1938) 226–235. — *Gitterkonstanten von Stibio-Tantalit und Mikrolith*.

## 21. Komplexverbindungen.

F. G. Mann and A. F. Wells, The constitution of complex metallic salts. Part VII. The structure and configuration of the bridged derivatives of trimethylarsine with palladous halides. J. chem. Soc. London 1938, 702–710. — *Div. Strukturbestimmungen*.

R. Rigamonti, Struttura delle membrane di ferrocianuri. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 269. — *Aufnahmen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen (Vortragsgerät)*.

## 22. Organische Verbindungen.

W. T. Astbury, Röntgenstrahlen-Abenteuer unter den Eiweißkörpern. Kolloid.-Z. 83 (1938) 130–139, 2 Fig. — *Überblick*.

W. O. Baker and Ch. P. Smyth, The possibility of molecular rotation in the solid forms of cetyl-alcohol and three long-chain ethyl esters. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1229–1236, 8 Fig.

W. H. Barnes and A. V. Wendling, On the nature of twinning in potassium and rubidium dithionates. Amer. Min. 23 (1938) 394–398, 1 Fig. — *Laueaufnahmen*.

S. Bernstein, Comparison of X-ray photographs taken with X and Y built-up films. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1511, 2 Fig. — *Replik*.

J. J. Bikerman, J. H. Schulman, On the structure of "built-up" films on metals. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 909.

G. B. Bonino, Organische Chemie und Symmetrie. Ber. Dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 129–146.

S. E. Bresler and P. F. Pochil, The structure of the surface layers of liquids and films. Acta physicochim. URSS. 8 (1938) 129–137, 4 Fig.



G. Centola, Polimorfismo della cellulosa e di alcuni suoi derivati. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 316. — *Struktur der Hydrazincellulose* (Vortragsreferat).

G. Centola, Recristallizzazione della cellulosa e di alcuni suoi derivati. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 316 (Vortragsreferat).

R. Duval, Sur la stéréoisomérisie des cobaltitritonitrotriannamines. *C. R. Acad. Sci. Paris* 206 (1938) 1652—1654, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

I. Fankuchen, On the structure of "built-up" films on metals. *Physic. Rev.* [2] 58 (1938) 909, 1 Fig.

G. Giacomello, Ricerche roentgenografiche sui composti organo-metallici. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 260. — *Pattersonanalyse von Tetraphenylsilizium, -zinn und -blei* (Vortragsreferat).

G. Giacomello, Kristallographische Untersuchungen im Terpenegebiet. *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 89—94, 8 Fig. — *Angenäherte Bestimmung des 1,8-Dimethylpicens  $C_{24}H_{18}$* .

G. Giacomello, Ricerche strutturali nel campo dei terpeni e sostanze affini. — L'analisi Patterson applicata sistematicamente alla risoluzione di alcuni problemi di chimica organica. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 260. — *Allg. Überblick* (Vortragsreferat).

L. H. Germer and K. H. Storks, Arrangement of molecules in a single layer and in multiple layers. *J. chem. Physics* 6 (1938) 280—293, 12 Fig. — *Untersuchungen an Stearinsäure u. dgl.*

Y. Go and T. Kubo, Über die Beziehung zwischen dem inneren Aufbau der Fasern und ihren mechanischen Eigenschaften. (Vorläufige Mitt.) Eine geeignete Röntgenaufnahme für die Parallelitätsgradbestimmung der Kristallite in Fasern. Sonderdruck, 20—24, 1936, 2 Fig. — *Aufnahme der Ramie*.

H. Hintenberger and W. Neumann, Über das Verhalten von Rohkautschuk bei isothermer Dehnung. *Kaut-*

*schuk* 14 (1938) 77—79, 7 Fig. — *Zwei Röntgendiagramme*.

J. L. Hoard, The structure of trisodium tricyanmelamine trihydrate. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1938) 1194—1198, 1 Fig. — *Vollst. Bestimmung von  $Na_3C_6N_9 \cdot 3H_2O$* .

J. Iball, The crystal structure of condensed ring compounds. VI. 1:2-benzanthracene  $C_{18}H_{12}$ , 5-methyl-1:2-benzanthracene  $C_{19}H_{14}$  and 3-methyl-1:2-benzanthraquinone  $C_{19}H_{12}O_2$ . *Z. Kristallogr.* [A] 99 (1938) 230—237, 4 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

J. A. A. Ketelaar, La structure moléculaire du chlorure de nitrosyle. *La Chimica e l'Industria* 20 (1938) 262—263 (Vortragsreferat).

H. Kringstadt und G. Lunde, Untersuchungen über Alginsäure. II. Röntgenuntersuchungen an gesponnenen Alginsäurefäden. *Kolloid-Z.* 88 (1938) 202 bis 203, 3 Fig. — *Röntgendiagramme von Algin-, Pektinsäure und eines gestreckten Alginsäurefadens*.

K. I. Krylov, Electronographic method of study of the structure of different kinds of rubber. *Caoutchouc and Rubber URSS.* 1938, No. 1, 24—32 [zit. nach *CA.* 32 (1938) 4825<sup>4</sup>].

K. I. Krylov, The use of electronographic analysis to study the structure of chloroprene rubber. *Caoutchouc and Rubber URSS.* 1938, No. 2, 26—34 [zit. nach *CA.* 32 (1938) 4825<sup>5</sup>].

H. Mark, Micellar structure of cellulose and the fixation of large molecules on its surface. *Papier-Fabr., Tech. Tl.* 36 (1938) 57—62 [zit. nach *CA.* 32 (1938) 4327<sup>5</sup>].

C. S. Marvel and C. E. Denoon, Jr., The structure of vinyl polymers. II. Polyvinyl alcohol. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1938) 1045—1051, 4 Fig. — *Zwei Röntgenaufnahmen*.

K. H. Meyer, Structure et propriétés mécaniques du caoutchouc. *La Chimica*

e l'Industria 20 (1938) 315 (Vortragsreferat).

K. H. Meyer, Les différentes formes cristallines de la cellulose. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 317 (Vortragsreferat).

M. Milone, Analisi roentgenografica di sali di nickel delle diossime. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 266. — *Dreh- und Goniometeraufnahmen (Vortragsreferat)*.

M. Milone, Sulle soluzioni del celluloso negli acidi mono- e polialogenoacetati. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 290 (Vortragsreferat).

R. C. L. Mooney, X-ray analysis of the structure of tetramethyl ammonium dichloriodide crystals. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 918 (Vortragsreferat). — *Vollst. Bestimmung*.

F. J. Norton, I. Langmuir, Effect of X-rays on surface potentials of multilayers. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1513. — *Replik*.

E. F. Porter and J. Wyman, jr., Contact potentials of stearate films on metal surfaces. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1083–1094, 8 Fig.

A. Quilico e M. A. Rollier, Ricerche roentgenografiche sull'aspergillina. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 269. — *Beziehung zur Humussäure (Vortragsreferat)*.

J. M. Robertson, X-ray analysis and application of Fourier series methods to molecular structures. Reports on Progress in Physics, The Physic. Soc. London 4 (1938) 332–367, 7 Fig. — *Überblick*.

I. Sakurada and Y. Matsushita, X-ray studies about the reaction of sodium sulphide solution on cellulose. Bull. Inst. physico. chem. Res. Tokyo 16 (1937) 1437–1444, 5 Fig. [jap.].

I. Schaacke, Die Raumgruppe von Carbamid-Natriumchlorid-Hydrat. Naturw. 26 (1938) 411.

W. J. Schmidt, Doppelbrechung und Röntgendiagramm der Nucleinsäure und

Feinbau der Chromosomen. Naturw. 26 (1938) 413.

Th. Schoon, Polymorphe Formen kristalliner Kohlenstoffverbindungen mit langen gestreckten Ketten. (Nach Strukturuntersuchungen durch Elektronenbeugung.) Z. physik. Chem. [B] 39 (1938) 385–410, 14 Fig. — *Kristallstrukturbestimmung zweier Formen des Paraffins  $C_{30}H_{62}$ , der Stearinsäure, je einer Modifikation des Paraffins  $C_{31}H_{64}$ , der Margarinsäure, der Palmitinsäure, des Cetylalkohols, des Cetylpalmitats, des Dicetyläthers, der Tetradekan-Dicarbonsäure und der Sebinsäure*.

S. S. Sidhu, X-ray investigation of the form of acetylsalicylic acid in certain sugars. Physic. Rev. [2] 53 (1938) 918 (Vortragsreferat).

W. A. Sisson, X-ray diffraction behavior of cellulose derivatives. Ind. Eng. Chem., Ind. Edit. 30 (1938) 530 bis 537, 6 Fig.

H. D. Springall and L. O. Brockway, The molecular structures of the methyl derivatives of phosphorus and arsenic. J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 996–1000, 4 Fig. — *Winkel und Abstände*.

H. Staudinger, M. Staudinger und E. Sauter, Modellversuche zum Faserstoffproblem an synthetischen hochmolekularen Stoffen. Melland Textilber. 18 (1937) 849–853 [zit. nach CZ. 109 (1938) 3602].

G. W. Stewart, The liquid structure of *n*-aliphatic alcohols. Proc. Iowa Acad. Sci. 43 (1936) 268 [zit. nach CA. 32 (1938) 4034<sup>4</sup>].

D. L. Talmud, The orientation of molecules and the crystal structure of fatty acids. Acta physico-chim. URSS. 8 (1938) 371–372.

P. A. Thiessen und W. Kirsch, Kristallisation des Kautschuks durch Druck. Naturwiss. 26 (1938) 387–390, 4 Fig. — *Röntgendiagramme*.

A. H. White and S. O. Morgan, Molecular rotating in crystalline disub-

stituted ethanes. J. chem. Physics **5** (1937) 655—665, 6 Fig.

E. H. Wiebenga und N. F. Moerman†, Die Kristallstruktur der Cyanursäure ( $\text{HCNO}$ )<sub>2</sub>. Z. Kristallogr. [A] **99** (1938) 217—229, 7 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

D. M. Wrinch, On the hydration and denaturation of proteins. Phil. Mag. [7] **25** (1938) 705—739, 12 Fig. — *Geom. Überlegungen*.

W. H. Zachariasen, Crystal structure of sodium formate,  $\text{NaHCO}_2$ . Physic. Rev. [2] **53** (1938) 917 (Vortragsreferat). — *Vollst. Bestimmung*.

### 23. Biologisch wichtige Substanzen.

R. Bucher und R. Straumann, Die Bedeutung der Struktur der kollagenen Faser für die normale und pathologische Kalkpräzipitation. Schweiz. Med. Wschr. **67** (1937) 619 [zit. nach N. J. 1938, I, 220—221].

W. Geilmann, Untersuchung der Scheibenfibel von Holle, Kr. Marienburg. Die Kunde. Verlagsbuchh. A. Lax, Hildesheim-Leipzig. 1938. 4—13, 11 Fig. — *Pulveraufnahmen an Perlmutter, Calcit und Aragonit*.

J. W. Gruner, D. McConnell und W. D. Armstrong, Die Beziehung zwischen Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung von Zahnschmelz und Dentin. J. biol. Chem. **121** (1937) 771 bis 781 [zit. nach CZ. **109** (1938) I, 3433].

R. Klaas und H. C. Sweany, Detection of crystalline silica in lung tissue by X-ray diffraction analysis. Science **86** (1937) 544—545 [zit. nach N. J. 1938, I, 216].

A. Magnus-Levy, Über kristallisiertes und amorphes Bence Jones-Eiweiss. Multiple Myelome. IX. Z. physiol. Chem. **243** (1936) 173 [zit. nach N. J. 1938, I, 221].

R. Stühler, Über den Feinbau des Knochens. Eine Röntgen-Feinstruktur-

untersuchung. Fortschr. Geb. Röntgenstr. **57** (1938) 231—264, 28 Fig.

N. W. Timoféeff-Ressovsky, Neutronenbestrahlungsversuche zur Mutationsauslösung an *Drosophila melanogaster*. Naturw. **26** (1938) 362—365, 4 Fig. — *Vergleich mit Röntgenstrahlen*.

A. White, H. R. Catchpole und C. N. H. Lang, A crystalline protein with high lactogenic activity. Science **86** (1937) 92—93 [zit. nach N. J. 1938, I, 222].

W. R. Whitney, Bone, bursitis, and X-ray diffraction. Gen. Electr. Rev. **40** (1937) 517—522 [zit. nach RB. **9** (1938) 42].

H. J. Woods, X-ray studies of the structure of hair, wool, and related fibres. IV. The molecular structure and elastic properties of the biological cells. Proc. Roy. Soc. London [A] **166** (1938) 76—96, 5 Fig.

### 24. Technisches. Materialprüfung.

E. Brandenberger, Die Anwendung der Röntgenographie in der Schweißtechnik. Schweizer Archiv **4** (1938) 149 bis 157, 7 Fig. — *Materialprüfung*.

V. S. Chernyak, X-ray control of the soldered joints in copper tubes. Zavodskaya Lab. **7** (1938) 102—104 [zit. nach CA. **32** (1938) 4130<sup>1</sup>].

M. A. Gurevich, X-ray control in the welding of aluminium alloy with eight percent copper. Zavodskaya Lab. **7** (1938) 100—102 [zit. nach CA. **32** (1938) 4129<sup>3</sup>].

H. Hintenberger und W. Neumann, Über das Verhalten von Rohkautschuk bei isothermer Dehnung. Kautschuk **14** (1938) 77—79, 7 Fig. — *Zwei Röntgendiagramme*.

Measurement of surface stress by X-rays. Metallurgist **1938**, June, 135 bis 138, 4 Fig. — *Überblick*.

T. Nishibara und K. Kojima, Measurement of the internal stress by X-rays. Trans. Soc. Mech. Eng. Japan **8**



(1937) 203—207 [jap., engl. Zus.; zit. nach R.B. 9 (1938) 41].

T. Nisuihara and K. Kojima, Measurement of the internal stress by X-rays. Trans. Soc. Mech. Eng. Japan 3 (1937) 203—207 [jap., engl. Zus. S. 49—50; zit. nach MA. 9 (1938) MA 368].

H. Nitka, Die Messung der Zeichenschärfe von Verstärkerfolien. Physik. Z. 39 (1938) 436—439, 7 Fig. — *Auswertung des Schwärzungsverlaufes einer Bleikante.*

N. Parravano e V. Cagliotti, Le proprietà idrauliche di alcuni materiali vulcanici. La Chimica e l'Industria 20 (1938) 338. — *Beziehungen zur Struktur (Vortragsreferat).*

K. Sandstede, Das Röntgenbild im Dienste der Werkstoffersparnis und Gütesteigerung in der Schweißtechnik. Wärme 60 (1937) 737—741 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 306].

C. Schusterius, Keramische Rohstoffe für trockenplastische Verarbeitung. Naturw. 26 (1938) 394—398, 7 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

F. Seebach, Untersuchungen mit Röntgenstrahlen an Pressmassen. Kunststoffe 28 (1938) 117, 3 Fig. — *Pulverdiagramme von MgO und einer Preßmasse.*

W. A. Sisson, X-ray analysis of textile fibres. V. Relation of orientation to tensile strength of raw cotton. Textile Research 7 (1937) 425—431 [zit. nach CA. 32 (1938) 3620<sup>8</sup>].

H. Swedenborg, Röntgenuntersuchung von Kochern. Svensk Papperstidn. 41 (1938) 208—214 [zit. nach CZ. 109 (1938) I, 3964].

T. A. Triplett, X-rays and gamma-rays—their industrial applications. S.A.E. Journal 40 (1937) 122—127 [zit. nach MA. 9 (1938) MA 368].

M. Widemann, Der Bindefehlernachweis an Schweißnähten in Stahl durch Röntgenstrahlen. Z. Ver. Dtsch. Ing. 81 (1937) 1403—1406 [zit. nach R.B. 9 (1938) 34].

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

R. E. Grim, Petrology of the Pennsylvanian shales and noncalcareous underclays associated with Illinois coals. (Including X-ray studies by P. F. Kerr and chemical studies by O. W. Rees.) Bull. Amer. ceram. Soc. 14 (1935) 1—18, 8 Fig.

G. Keppeler und G. Aurich, Röntgenographischer Nachweis von Montmorillonit in einem kaolinitischen Ton. Sprechsaal 71 (1938) 307—308, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

K. Koyanagi, S. Katoh und T. Sudoh, Beitrag zur Konstitutionsfrage von Portlandzement. II. Zement 27 (1938) 363—367. — *Pulveraufnahmen.*

W. Pralow, Mikroskopische, röntgenographische und chemische Untersuchung einiger Proben des estländischen Blauen Tons. Chem. Erde 11 (1938) 480 bis 497, 7 Fig. — *Röntgendiagramme dreier Proben.*

K. Schäfer, Quantitative Kristallit-Röntgenanalyse. Z. Kristallogr. [A] 99 (1938) 142—152. — *Pulveraufnahmen an NaCl-KBr- und CuAl<sub>2</sub>-Al-Gemischen.*

## Abkürzungen:

CA. = Chemical Abstracts (USA), CZ. = Chemisches Zentralblatt,

NJ. = Neues Jahrbuch f. Min. usw. Ref. I., RB. = Röntgentechnische Berichte.



## Autorenregister zu Band 99.

- Banerjee, S., siehe Krishnan, K. S.  
 Barnes, W. H., and Wendling, A. V., 153 bis 180.  
 Baroni, A., 336—339.  
 Bond, W. L., 488—498.  
 Bradley, A. J., and Cheng, C. S., 480 bis 487.  
 Buerger, M. J., 189—204.  
 Cheng, C. S., siehe Bradley, A. J.  
 Clark, G. L., siehe Gross, S. T.  
 Fang, Su Mien 1—8.  
 Giacomella, Giordano, 89—94.  
 Gliszczynski, S. von, und Stoicovici, E., 238—250.  
 Gross, S. T., and Clark, G. L., 357—366.  
 Hendricks, Sterling B., 264—274.  
 Heritsch, Haymo, 466—479.  
 Huber, Kurt, 453—465.  
 Hultgren, Ralph, and Zapffe, Carl A., 509 bis 512.  
 Iball, John, 230—237.  
 Iwase, Ei-ichi, 314—325.  
 Jong, W. F. de, 326—335.  
 Kokkoros, P., 38—49.  
 Krastanow, L., und Stranski, I. N., 444 bis 448.  
 Krishnan, K. S., and Banerjee, S., 499 bis 508.  
 Meixner, Heinz, 50—55.  
 Menzer, G., 378—409, 440—443.  
 Miller, J. J., 32—37.  
 Moermann, N. F.†, siehe Wiebenga, E. H.  
 Mueller, Hans, 122—141.  
 Murdock, Carleton C., 205—216.  
 Náray-Szabó, St. von, 272—282, 291.  
 Náray-Szabó, St. von, und Sasvári, K., 27—31.  
 Nowacki, Werner, 339—341.  
 Pitschugin, A., 251—263.  
 Renninger, M., 181—187.  
 Sasvári, K., 9—15.  
 Sasvári, K., siehe Náray-Szabó, St. von.  
 Schäfer, K., 142—153.  
 Schoßberger, F., 341.  
 Seifert, H., 16—26.  
 Siegl, Walter, 95—121.  
 Steinwehr, H. E. von, 292—313.  
 Stoicovici, E., siehe Gliczynski, S. von.  
 Stranski, I. N., siehe Krastanow, L.  
 Strunz, H., 513—514, 515.  
 Taylor, W. H., 283—290.  
 Tertsch, H., 61—66.  
 Tokody, L., 56—60.  
 Warren, B. E., 448—452.  
 Wells, A. F., 367—377.  
 Wendling, A. V., siehe Barnes, W. H.  
 Wiebenga, E. H., und Moermann, N. F.†, 217—229.  
 Zapffe, Carl A., siehe Hultgren, Ralph.

## Sachregister zu Band 99.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

## A.

Adamin 473—479.  
*Ag* 410—443.  
*AgMnO<sub>4</sub>* 9—15.  
 Aluminiumsulfid, einbasisches, 458, 461.  
 Analcim 283—290, 291.  
 Alkalihalogenide 444—448.  
 Andalusit 473—479.  
 Axinit 326—335.

## B.

Barsowit 515.  
 1:2-Benzanthrazen 230—231.

## C.

*C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>* 89—94.  
 Cellulose 357—366.  
 (*CH<sub>3</sub>*)<sub>3</sub>*SbBr<sub>2</sub>* 367—377.  
 (*CH<sub>3</sub>*)<sub>3</sub>*SbCl<sub>2</sub>* 367—377.  
 (*CH<sub>3</sub>*)<sub>3</sub>*SbJ<sub>2</sub>* 367—377.  
*Co<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>* 480—487.  
*CrCrO<sub>4</sub>* 33—38.  
 Cyanursäure 217—229.

## D.

1:8-Dimethylpicen 89—94.  
 Durangit 39—49.

## E.

*Eus* 339—341.

## F.

*Fe-Pd* 509—512.  
*FePd* 509—512.  
*FePd<sub>3</sub>* 511.  
 Fluorit 444—448.

## K.

*KClO<sub>3</sub>* 16—27.  
*KMnO<sub>4</sub>* 16—27.  
 Kryolith 28—32.

## M.

Melanophlogit 238—250.  
 3-Methyl-1:2-Benzanthrazen 234—237.

5-Methyl-1:2-Benzanthrazen 231—234.

*MnSe* 336—339.

Monazit 50—55.

## N.

*Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>* 1—8.  
 Natriumpyroantimonat 463.  
*Ni* 410—433.  
 Norbergit 513—514.

## O.

Olivenit 466—479.

## P.

Plumbocalcit 95—106.  
 Pollucit 277—282, 283—290.  
 Pyrophyllit 264—274.

## Q.

Quarz 56—60, 292—313, 488—498.

## R.

*Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>* 153—180.  
 Rhodochrosit 499—508.

## S.

Skorodit 513—514.  
 Sodalith 314—325.

## T.

Talk 264—274.  
 Tarnowitzit 105—121.  
 Trimethylantimondihalide 367—377.

## X.

Xenotim 50—55.

## Z.

Zirkon 50—55.



